ORSAY

n° d'Ordre : 2528

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Patrick KELLER

Thèse : La photoréduction de l'eau : Etude d'un système modèle

Soutenue le 27 Novembre 1981 à Orsay, devant la commission d'examen.

MM. H.B. KAGAN Président

J. FAURE
J.M. LEHN
A. MORADPOUR
J.P. PETE

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Patrick KELLER

Thèse : La photoréduction de l'eau : Etude d'un système modèle

Soutenue le 27 Novembre 1981 à Orsay, devant la commission d'examen.

MM. H.B. KAGAN Président
J. FAURE
J.M. LEHN
A. MORADPOUR
J.P. PETE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier tous ceux qui m'ont aidé à réaliser le travail présenté ici et en particulier ceux sans qui ce travail n'aurait pu prendre forme : Mme Lanouzière pour la frappe, Mmes Thaissen et Dufour pour le tirage.

Certains des résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus en collaboration avec plusieurs personnes que j'aimerais tout particulièrement remercier.

La plupart des expériences de photolyse par éclair laser et les mesures de rendement quantique ont été effectuées par E. Amouyal, D. Grand et B. Zidler (Laboratoire des Processus Photophysiques et Photochimiques - Orsay).

R. Bonneau (Laboratoire de Chimie Physique, Université de Bordeaux I-Talence) m'a accueilli par deux fois dans son laboratoire où nous avons réalisé plusieurs expériences de flash-photolyse nécessitant un appareillage non disponible à Orsay.

Au cours de l'étude par microscopie électronique des catalyseurs à base de platine, j'ai bénéficié de l'aide de C. Mory (Laboratoire de Physique des Solides - Orsay) qui m'a enseigné avec patience les rudiments de la technique.

Pour réaliser les montages utilisés dans ce travail, j'ai eu recours aux services de Mr. Camin (pour la verrerie) et de MM. Grendène et Hinet (pour la mécanique). En particulier, la mise au point et le bon fonctionnement de la burette automatique utilisée dans les expériences de production d'hydrogène doivent beaucoup à la qualité exceptionnelle du travail réalisé par MM. Camin, Grendène et Hinet que je remercie très sincèrement.

../..

J'ai également pu compter au cours de ces dernières années sur mes amis du groupe de chimie, L. Liébert, L. Strzelecki et C. Germain qui ont su, par leur bonne humeur permanente, me redonner le moral dans les moments difficiles.

Plus généralement, au cours des quelques années passées dans le laboratoire de Physique des Solides, j'ai pu, à cause de la position privilégiée occupée par le groupe des chimistes dans ce laboratoire, rencontrer de nombreuses personnes : à leur contact, j'ai beaucoup appris tant sur le plan humain que scientifique. De toutes ces rencontres sont nées quelques amitiés que j'espère solides.

Enfin, je ne saurais trop remercier Mr. le Professeur H. Kagan qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ainsi que MM. les Professeurs J. Faure, J.M. Lehn, J.P. Pete et Mr. A. Moradpour qui ont accepté de juger ce travail.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I INTRODUCTION

I.1 L'Energie Solaire: Généralités 1
I.2 La photodécomposition de l'eau par les systèmes photochimiques modèles 4
I.2.1 Aspect thermodynamique 4
I.2.2 Couplage photochimique aux réactions d'oxydoréduction de l'eau:les systèmes modèles de photodécomposition de l'eau 6
I.3 But du travail 11

CHAPITRE II LA PHOTOREDUCTION DE L'EAU: ETUDE D'UN SYSTEME MODELE

II.1 Introduction 13
II.2 Choix des composants du système de photoréduction de l'eau 14
II.2.1 Introduction 14
II.2.2 Les composants du système modèle 17
II.3 Production d'hydrogène par le système modèle irradié en lumière visible 21
II.3.1 Résultats 21
II.3.2 Etude du mécanisme de réaction par spectroscopie par éclair laser 24
II.3.3 Effet des conditions expérimentales sur le fonctionnement du système modèle 29
II.3.4 Identification de la réaction de destruction du methyl viologène 47
II.4 Conclusions 51

CHAPITRE III ETUDE DE SYSTEMES MODIFIES

III.1 Etude de nouveaux catalyseurs d'oxydoréduction 57
III.1.1 Catalyseurs colloïdaux à base de platine 57
III.1.2 Catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes métalliques 85
III.1.3 Conclusions 108
III.2 Etude de nouveaux relais d'électrons du type viologène 110
III.2.1 Introduction 110
III.2.2 Les viologènes utilisés 111
III.2.3 Effet du potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron sur la cinétique de la réaction de transfert d'électrons 113

III.2.4 Production d'hydrogène catalysée par des relais du type viologène: recherche d'une corrélation entre le potentiel d'oxydoréduction du relais et l'efficacité de la production d'hydrogène 118

III.3 Conclusion 133

CHAPITRE IV CONCLUSION 135

CHAPITRE V PARTIE EXPERIMENTALE 147

REFERENCES 164

C H A P I T R E I

INTRODUCTION

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0036

I.1. L'Energie Solaire : Généralités

L'énergie solaire est abondante et "inépuisable". Ces deux caractéristiques essentielles permettent de penser, qu'à long terme, la part de cette "énergie nouvelle" dans les bilans énergétiques mondiaux deviendra de plus en plus importante. Toutefois, les évaluations actuelles pour le moyen terme (l'an 2000) varient entre 5% des besoins [1] et la proposition d'un programme 100% solaire [2], ces estimations reflétant plus des choix politiques que techniques [3].
En effet, la conversion de l'énergie solaire en énergie utilisable est réalisable par de nombreuses techniques dont certaines sont déjà commercialisées ou en cours d'optimisation (chauffage et réfrigération solaire; photopiles au silicium) [4]; d'autres, utilisant des processus nouveaux, n'en sont encore qu'au stade de la recherche fondamentale [5].

Les différentes méthodes permettant la transformation de l'énergie solaire en énergies utilisables font appel à des processus fondamentaux que l'on peut regrouper dans deux grandes filières : les filières thermodynamiques et les filières quantiques.

Dans les filières thermodynamiques, le processus fondamental est la dégradation du rayonnement solaire en chaleur au niveau du dispositif absorbant. Le rayonnement solaire pourra être utilisé sans concentration (chauffage et réfrigération solaire) ou après concentration (centrales solaires).

Dans les filières quantiques, le rayonnement solaire provoque au niveau du dispositif absorbant des transformations de nature photochimique ou photoélectrique. La photosynthèse est le processus le plus représentatif de cette filière quantique et aussi le plus fondamental puisqu'elle est à l'origine, directement ou indirectement,de la plupart des sources d'énergie utilisées actuellement par l'homme (produits alimentaires, combustibles fossiles...). La production d'électricité par les voies photovoltaïques ou photoélectrochimiques, et les

conversions photochimiques sont d'autres dispositifs de conversion quantique de l'énergie solaire.

L'énergie solaire, bien qu'abondante et inépuisable, présente toutefois trois inconvénients majeurs : elle est très "diluée", intermittente et subit des variations saisonnières. Son utilisation à grande échelle impose donc la mise au point de techniques permettant de stocker cette énergie et éventuellement de la transporter.

A côté de procédés plus traditionnels de stockage de l'énergie solaire (stockage thermique par échauffement d'un fluide ou d'un solide [4]; utilisation des produits et sous produits de la photosynthèse : biomasse [6]), il est souhaitable qu'une solution générale soit trouvée.

La préparation à partir des deux filières, thermodynamiques et quantiques décrites précédemment, d'un combustible à haut contenu énergétique pouvant à terme prendre le relais des combustibles fossiles utilisés actuellement est une approche très attrayante.

L'hydrogène, qui est un excellent combustible et qui est de plus non polluant, parait être un bon candidat pour ce rôle [7].

La préparation directe de l'hydrogène à partir de l'eau constitue donc une voie très intéressante pour la conversion et le stockage de l'énergie solaire [8].

Diverses solutions à ce problème ont été envisagées à partir de disciplines distinctes, les différents travaux pouvant se rattacher aux deux grandes filières , thermodynamiques et quantiques.

La décomposition thermique de l'eau, outre la décomposition directe nécessitant des températures très élevées (supérieures à 3000°C), a pu être réalisée à plus basse température grâce à des séquences de réactions chimiques dont la somme se traduit par la formation d'hydrogène et d'oxygène séparés l'un de l'autre : ce sont les cycles thermochimiques dont un exemple est donné ci-après [9] :

$$Ca\,Br_2(s) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2\,H\,Br(g) \qquad 1003°K$$

$$2\,H\,Br(g) + Hg\,(\ell) \longrightarrow Hg\,Br_2(s) + H_2(g) \qquad 473°K$$

$$Hg\,Br_2(s) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow Hg\,O(s) + CaBr_2(s) + H_2O(g) \qquad 474°K$$

$$Hg\,O(s) \longrightarrow Hg\,(s) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \qquad 873°K$$

$$H_2\,O \longrightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

Tous les composés impliqués dans les réactions, à l'exception de l'eau, sont régénérés au cours du cycle, la somme des quatre réactions étant la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène.

Pour la décomposition quantique de l'eau en ses éléments, plusieurs voies d'approche ont été proposées et sont à l'heure actuelle activement étudiées. Elles mettent en jeu aussi bien des organismes naturels que des systèmes totalement artificiels.

L'utilisation d'organismes photosynthétiques naturels pour la décomposition de l'eau en ses éléments constitue la biophotolyse [10][11]. La production simultanée d'H_2 et d'O_2 a pu être observée dans le cas d'associations symbiotiques d'algues bleu-vertes et d'hétérocystes (cellules-hôtes fixatrices d'azote) élevées en absence d'azote atmosphérique, l'activité nitrogénasique des hétérocystes étant alors déviée vers la réduction de l'eau [12, 13].

Les dispositifs chimiques modèles de photodécomposition de l'eau comprennent les procédés photoélectrochimiques et photochimiques.

Dans les dispositifs photoélectrochimiques, l'irradiation d'une électrode semiconductrice plongée dans une solution d'électrolyte génère un photocourant qui permet de réaliser des réactions électrochimiques aux électrodes[14]. Les dispositifs basés sur ce principe sont de deux types. Dans un premier type appelé cellule photovoltaïque à jonction semiconducteur-électrolyte, l'énergie lumineuse est convertie directement en électricité sans changement irréversible au niveau de l'électrolyte ou des électrodes [15 à 17]. Dans les cellules photoélectrosynthétiques, par contre, l'énergie lumineuse est stockée sous forme

d'énergie chimique par une modification chimique au niveau de l'électrolyte. Lorsque cette modification chimique est la décomposition de l'eau en H_2 et O_2, la réaction ainsi réalisée est la photoélectrolyse de l'eau (18 à 24).

La recherche de systèmes photochimiques modèles pour décomposer l'eau est une alternative envisageable à l'utilisation d'organismes photosynthétiques naturels. Cependant, avant de décrire les différents systèmes photochimiques artificiels proposés pour réaliser cette réaction, nous examinerons les aspects thermodynamiques de la réaction de décomposition de l'eau. En effet, la satisfaction des contraintes thermodynamiques propres à cette réaction interviendra comme critère fondamental au moment de l'élaboration des schémas réactionnels possibles.

I.2. La photo-décomposition de l'eau par les systèmes photochimiques modèles

I.2.1. Aspects thermodynamiques

Pour réaliser la réaction de décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène, soit $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$, il est nécessaire de fournir une énergie au moins égale à l'enthalpie ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S$) de cette réaction.

Dans les conditions normales de température et de pression ($T = 298°K$; $p = 1$ atm.), $\Delta H^o = 68{,}3$ Kcal.mole^{-1}.

Cette énergie nécessaire à la décomposition directe de l'eau sera fournie dans le cas d'une dissociation thermique par un apport de chaleur ($T\Delta S$) et, pour la dissociation quantique, par apport d'énergie libre (ΔG).

La décomposition de l'eau, à température ambiante, par un rayonnement lumineux, nécessitera donc l'apport par ce rayonnement d'une énergie libre ΔG au moins égale à l'enthalpie libre standard de formation de l'eau qui est :

$$\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S° = -\,58 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Cette valeur ne représente que l'énergie minimale nécessaire car l'énergie effectivement nécessaire pour la dissociation d'une molécule d'eau en hydrogène et oxygène dépend du chemin réactionnel suivi, les chemins réactionnels possibles se différenciant par le nombre d'électrons engagés dans le processus (nous ne

considérerons que les processus redox).

Le chemin réactionnel énergétiquement le plus favorable est composé des processus de réduction diélectronique (réaction I.1) et d'oxydation tétraélectronique de l'eau (réaction I.2), la somme de ces

$$2\ H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \quad (E^o = 0\ v) \qquad (I.1)$$

$$2\ H_2O \longrightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4e^- \quad (E^\circ = +\ 1{,}23\ v) \qquad (I.2)$$

deux demi-réactions donnant la réaction stoechiométrique usuelle (réaction I.3)

$$H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \qquad \Delta G = 1{,}23\ eV \qquad (I.3)$$

(où $\Delta G = 1{,}23$ eV est l'enthalpie libre de la réaction par électron).

Les réactions monoélectroniques de réduction (réaction I.4), d'oxydation(réaction I.5) et de dissociation (réaction I.6) de l'eau sont énergétiquement moins intéressantes car elles font intervenir les intermédiaires réactionnels défavorables que sont les radicaux $H^\bullet$ et $OH^\bullet$.

$$H^+ + e^- \longrightarrow H\bullet \qquad (E^\circ = -\ 2{,}77\ v) \qquad (I.4)$$

$$H_2O \longrightarrow OH^\bullet + H^+ + e^- \quad (E^\circ = +\ 2{,}74\ v) \qquad (I.5)$$

$$H_2O \longrightarrow H^\bullet + OH^\bullet \quad (\Delta G \sim 5\ eV) \qquad (I.6)$$

La décomposition de l'eau par un rayonnement lumineux nécessitera donc, selon les chemins réactionnels suivis, des photons d'énergies très différentes.

La dissociation monophotonique de l'eau par un processus monoélectronique (réaction I.6), demandera des photons dont l'énergie soit supérieure à 5 eV, ce qui correspond à des longueurs d'onde inférieures à 250 nm (calcul utilisant la relation $\lambda(nm) \times E\ (ev) = 1240$).

Par contre, dans le cas du processus diélectronique (réaction I.3), des photons de longueur d'onde inférieure à 1000 nm suffiront, deux photons étant nécessaires dans ce cas.

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que l'aspect thermodynamique de la photodissociation de l'eau, ce qui nous a permis de définir les énergies

minimales à fournir par le rayonnement lumineux pour réaliser cette réaction soit par un processus monoélectronique, soit par un processus polyélectronique. Toutefois, l'eau étant transparente pour des longueurs d'onde supérieures à 200 nm, la réaction de photodécomposition de l'eau par le rayonnement solaire ne pourra se faire qu'en présence d'un photosensibilisateur, ce qui implique l'existence d'un couplage photochimique aux réactions d'oxydoréduction de l'eau que nous avons présentées précédemment.

I.2.2. Couplage photochimique aux réactions d'oxydoréduction de l'eau : les systèmes modèles de photodécomposition de l'eau

Nous avons mis en évidence dans le paragraphe précédent la nécessité d'un couplage photochimique aux réactions d'oxydoréduction de l'eau pour permettre la décomposition en hydrogène et oxygène, de l'eau par le rayonnement solaire.

Ce couplage implique la génération par le rayonnement lumineux d'espèces réductrices et oxydantes capables de réagir directement ou indirectement sur l'eau pour former, par des réactions mono ou polyélectroniques, H_2 et O_2.

La photodécomposition de l'eau sera donc réalisée par une suite de réactions, certaines des étapes (ou éventuellement toutes) étant photochimiques. Nous voyons ainsi apparaître la notion de cycles catalytiques de photodécomposition de l'eau que nous pouvons rapprocher des cycles catalytiques thermochimiques de décomposition de l'eau que nous avons brièvement décrits dans le paragraphe précédent.

De la même façon que les cycles thermochimiques permettaient de réaliser la décomposition thermique de l'eau à des températures plus basses que celle requise pour la décomposition directe, les cycles photochimiques réaliseront la photodécomposition de l'eau en utilisant des photons d'énergie plus faible que ceux requis pour la réaction directe de dissociation de l'eau (réaction I.6). La difficulté réside donc dans la conception de tels cycles photochimiques.

En 1975, Balzani a présenté plusieurs modèles théoriques de cycles photochimiques de décomposition de l'eau [25] faisant appel essentiellement aux propriétés photochimiques et photocatalytiques des métaux de transitions ou de leurs complexes avec des ligands organiques. Certains des cycles proposés avaient déjà été réalisés pratiquement : ce sont les systèmes les plus simples, basés sur des réactions de photooxydation (réaction I.7) et de photoréduction (réaction I.8) d'ions métalliques en solution aqueuse.

$$H_2O + M^{n+} \xrightarrow{h\nu} \frac{1}{2} H_2 + M^{(n+1)+} + OH^- \qquad (I.7)$$

$$H_2O + 2\ M^{(n+1)+} \xrightarrow{h\nu} \frac{1}{2} O_2 + 2\ M^{n+} + 2\ H^+ \qquad (I.8)$$

Les réactions de photooxydation, par irradiation à l'ultra-violet, d'ions métalliques en solution aqueuse (Ce^{3+} ; Fe^{2+} ; Cu^{1+}; Cr^{2+}; V^{2+}; Eu^{2+}) (26 à 28) constituent les premiers modèles photochimiques de stockage de l'énergie solaire (29). La formation d'hydrogène correspond dans ce cas à la réaction suivante (réaction I.9) :

$$M^{n+} + H^+ \xrightarrow{h\nu} M^{(n+1)+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (I.9)$$

Ces réactions, même si elles constituent un stockage d'énergie, ne représentent que la photoréduction de l'eau. La réaction complète de dissociation de l'eau ne sera réalisée que si l'ion oxydé $M^{(n+1)+}$ est reréduit aux dépens de l'eau dans une deuxième étape, thermique ou photochimique. Ce système cyclique a été réalisé par Heidt (30) en utilisant des sels de cérium. Dans ce système, l'irradiation à l'ultra violet (254 nm) d'une solution de sel cérique (Ce^{4+}) produit, par une réaction de photoréduction, de l'oxygène et l'ion céreux (Ce^{3+}) (réaction I.10).

$$2\ Ce^{4+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} 2\ Ce^{3+} + \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ \qquad (I.10)$$

L'ion Ce^{3+}, sous l'action du rayonnement ultra violet, est photooxydé en Ce^{4+}, libérant ainsi de l'hydrogène (réaction I.11).

$$2\ Ce^{3+} + 2H_2O \xrightarrow{h\nu} 2\ Ce^{4+} + H_2 + 2\ OH^- \qquad (I.11)$$

La réaction globale est donc :

$$H_2O \xrightarrow[Ce^{3+}]{h\nu.254\ nm} H_2 + \frac{1}{2} O_2$$

Ce système, outre la nécessité d'une irradiation dans l'ultra violet, a un rendement global très mauvais, dû essentiellement au rendement quantique très faible de la réaction de photooxydation (réaction I.11) ($\phi < 1{,}3.10^{-3}$, (30)), ainsi qu'aux réactions de "court circuit" entre radicaux et par transfert d'électrons entre Ce^{3+*} et Ce^{4+} (26).

Sur le même schéma général, un autre système cyclique a été réalisé à partir de sels d'europium (31 à 33, 27). L'irradiation d'une solution

d'un sel europique (Eu^{3+}) dans sa bande de transfert de charge avec l'eau (254nm) provoque sa réduction (Eu^{2+}) et la libération d'un radical $OH^{\bullet}$ (réaction I.12).

$$Eu^{3+}\ (H_2O)_n \xrightleftharpoons{h\nu} Eu^{2+}\ (H_2O)_{n-1} + H^+ + OH^{\bullet} \qquad (I.12)$$

En présence d'un "piège à radicaux" ($R\ H_2$) (par exemple l'isopropanol) qui réagit avec $OH^{\bullet}$ (réaction I.13) la réaction de réoxydation de Eu^{2+} par $OH^{\bullet}$ est éliminée et Eu^{2+} peut s'accumuler.

$$RH_2 + OH^{\bullet} \longrightarrow RH^{\bullet} + H_2O \qquad (I.13)$$

L'ion Eu^{2+} devient l'espèce photoréactive et est à son tour photooxydé (réaction I.14).

$$Eu^{2+}\ (H_2O) \xrightarrow{h\nu} Eu^{3+} + H^{\bullet} + OH^- \qquad (I.14)$$

RH_2 réagit alors avec $H^{\bullet}$ pour donner H_2 qui se dégage, l'hydrogène provenant donc pour moitié de l'eau et du piège à radicaux (réaction I.15)

$$RH_2 + H^{\bullet} \longrightarrow H_2 + R\ H^{\bullet} \qquad (I.15)$$

Les radicaux $RH^{\bullet}$ produits dans les réactions (I.13) et (I.15) peuvent réduire les ions Eu^{3+} en Eu^{2+} (réaction I.16). Dans le cas où $R\ H_2$ est l'isopropanol, R

$$Eu^{3+} + R\ H^{\bullet} \longrightarrow Eu^{2+} + R + H^+ \qquad (I.16)$$

est donc l'acétone. Cette dernière réaction (réaction I.16) permet un fonctionnement cyclique du système avec accumulation de R. Ce système qui ne réalise manifestement pas la photodissociation de l'eau en hydrogène et oxygène est cependant intéressant car il montre comment l'introduction d'une étape irreversible dans un processus (ici la deshydrogénation de l'isopropanol (réaction I.13)),peut influencer son fonctionnement.

En effet quand le système composé uniquement de Eu^{3+} en milieu aqueux est irradié (254 nm) il n'y a pas de dégagement d'H_2, l'espèce photooxydable produit dans l'étape primaire, Eu^{2+} (réaction I.12) ne pouvant s'accumuler puisqu'elle est réoxydée par $OH^{\bullet}$.

Le piégeage irréversible d'un des produits de l'étape primaire du cycle photochimique induit donc une stabilisation cinétique de l'autre intermédiaire qui peut être engagé à son tour dans des réactions thermiques ou photo-

chimiques. Ce point très important est d'une portée générale et sera revu plus en détail dans les chapitres suivants.

Parmi les autres cycles photochimiques de décomposition de l'eau proposés par Balzani [25], ceux utilisant des hydrures de métaux complexés ont été partiellement réalisés.

L'irradiation en lumière ultra-violette (254 nm) d'une solution acide d'un complexe binucléaire de molybdene II ($Mo_2(SO_4)_4^{4-}$ par exemple) produit H_2 [34], selon la réaction (I.17):

$$Mo_2(SO_4)_4^{4-} \xrightarrow[H^+]{h\nu} Mo_2(SO_4)_4^{3-} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (I.17)$$

La production photochimique, dans une étape intermédiaire, d'un hydrure ($(Mo_2Cl_8\ H)^{3-}$) a été démontrée pour des complexes apparentés ($(Mo_2Cl_8)^{4-}$ [34]).

De manière analogue,de l'hydrogène a été obtenu par irradiation en lumière visible (546 nm) d'une solution acide (HCl 12 M) d'un hydrure de rhodium ($(Rh_2(1,3\ diisocyanopropane)_4H)^{3+}.Cl^-$) [35] (réaction I.18).

$$(Rh_2(bridge)_4H)^{3+}.Cl^- + H^+ + Cl^- \xrightarrow{h\nu} (Rh_2(bridge)_4\ Cl_2)^{2+} + H_2 \qquad (I.18)$$

D'autres réactions dephotooxydation faisant intervenir des hydrures de métaux complexés (Co[36]; Ir[37]; W [38]; ...), produisant de l'hydrogène, ont été décrites mais dans aucun cas un système cyclique, permettant de régénérer l'hydrure de départ, n'a été présenté.

En 1976, Bolton [39] a proposé un système de photodissociation de l'eau transposé de la réaction réalisée par les organismes photosynthétiques supérieurs, leur permettant de transformer le gaz carbonique de l'atmosphère en dérivés carbonés (réaction I.19).

$$H_2O + CO_2 \xrightarrow{h\nu} 1/6\ C_6H_{12}O_6 + O_2\ (\Delta G° = 1,28\ eV) \qquad (I.19)$$

Ces organismes utilisent l'eau comme source d'électrons pour réduire $NADP^+$, qui est l'accepteur terminal, en NADPH qui sert à la réduction du gaz carbonique (cycle de Calvin) [40 à 42].

Les premières étapes de ce transfert d'électrons sont les deux réactions photochimiques affectant les deux centres réactionnels structuralement différents (PSI et PS II) qui fonctionnent en série (figure 1)[40]. Au cours de ces deux réactions photochimiques il y a donc oxydation des colorants

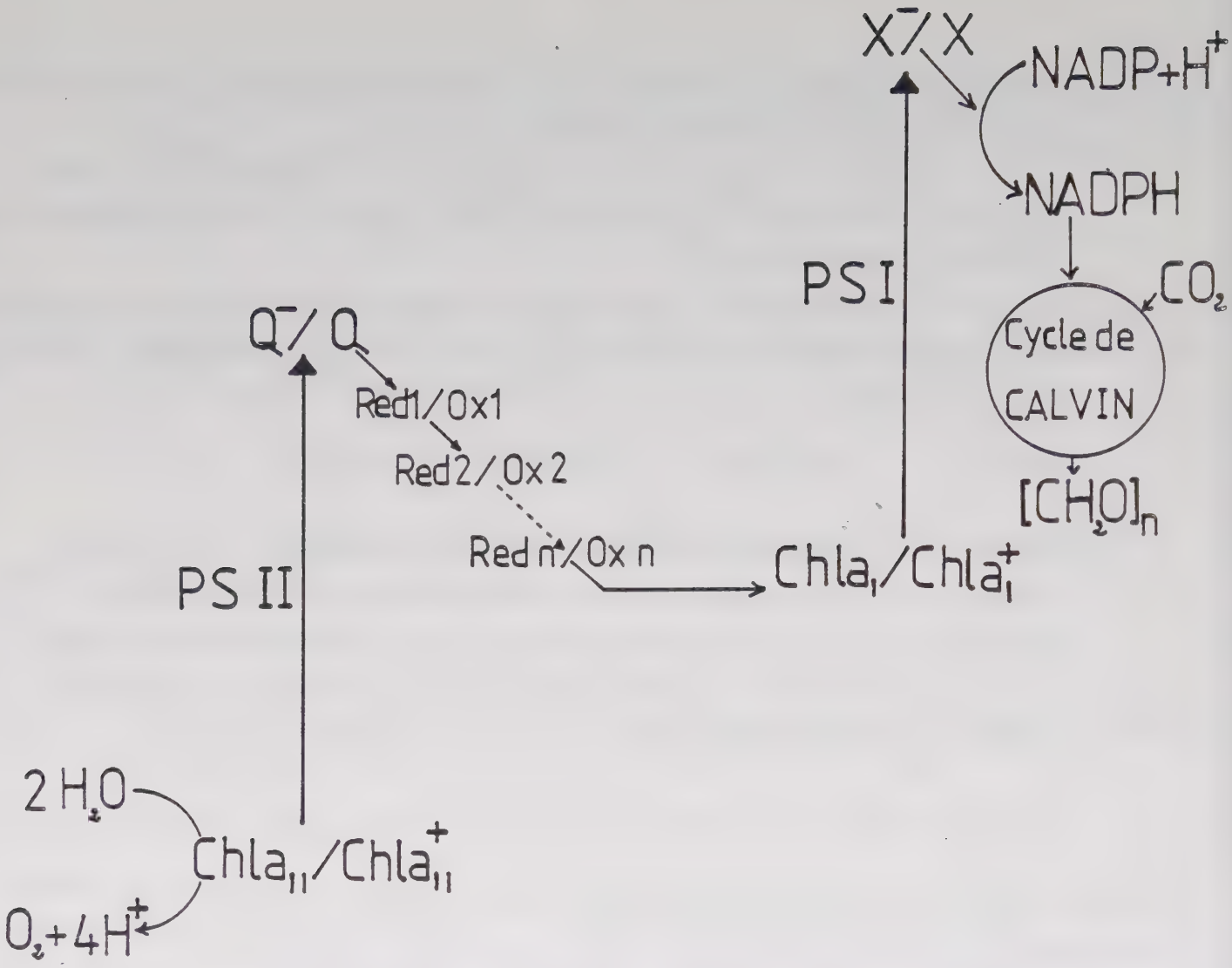


Figure 1 : Réactions d'oxydoréduction et chaîne de transfert des électrons dans la photosynthèse : le schéma en "Z" de la photosynthèse.

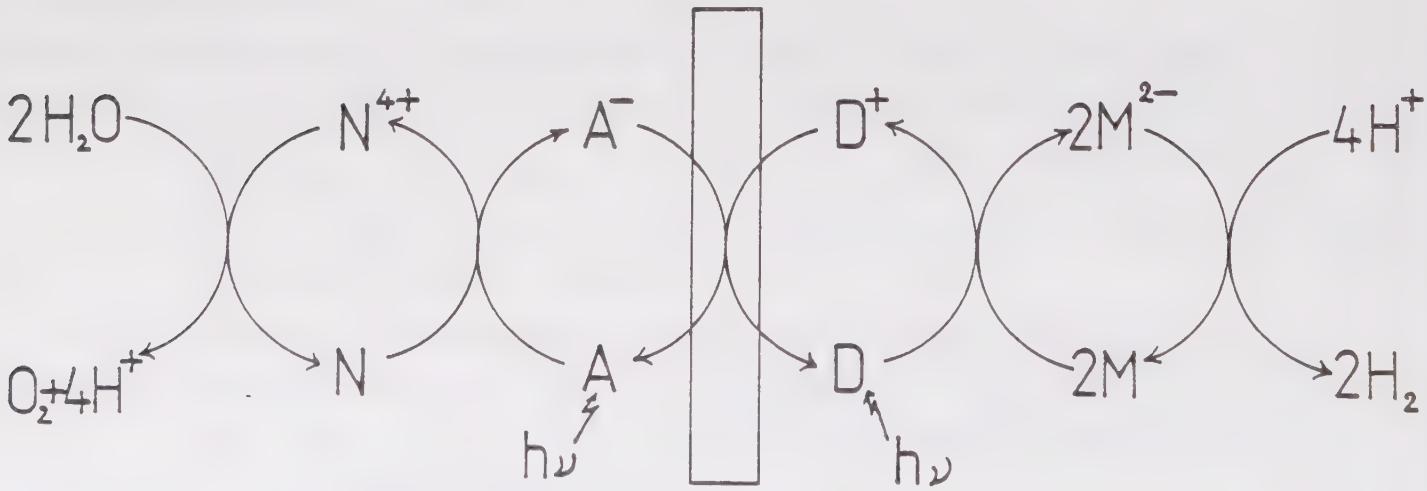


Figure 2 : Représentation schématique d'une "pile photochimique" réalisant la photodissociation de l'eau en hydrogène et oxygène.

(chlorophylle a II et chlorophylle a I) et transfert d'électrons vers deux accepteurs primaires Q et X qui sont réduits. Les accepteurs primaires réduits Q^- et X^- transfèrent leur électron par une chaîne formée de nombreux composés oxydo-réducteurs dont certains ont été identifiés [42]. L'électron impliqué dans le système PSI est utilisé pour la réduction de l'accepteur terminal ($NADP^+$) , celui impliqué dans le système P S II est utilisé pour reréduire la chlorophylle aI^+. La chlorophylle aII^+ est reréduite aux dépens de l'eau avec libération d'oxygène.

Le bilan global montre que deux photons ($\lambda \leqslant 800$ nm) ont été utilisés par électron transféré.

Par analogie avec le mécanisme de la photosynthèse, Bolton a proposé [39], [43] d'utiliser deux étapes photochimiques dans la réaction de photodissociation de l'eau, une étape étant la photoréduction et l'autre la photooxydation de l'eau.

Le système proposé est une sorte de "pile photochimique" formée de deux compartiments dont l'un oxyderait l'eau, fournissant de l'oxygène et des électrons, et dont l'autre réduirait l'eau à partir de ces électrons, produisant de l'hydrogène, les deux compartiments étant séparés par une membrane perméable aux électrons et aux protons afin de permettre les échanges du premier compartiment vers le second (Figure 2).

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent les réactions les plus favorables thermodynamiquement pour la dissociation de l'eau, sont la réduction diélectronique et l'oxydation tétraélectronique de l'eau.

Les réactions photochimiques de transfert d'électrons conduisant essentiellement à des transferts monoélectroniques, des relais permettant la réalisation de réactions polyélectroniques seront donc nécessaires. Certains de ces relais devront stocker deux électrons permettant ainsi la réduction diélectronique de l'eau (M dans la figure 2), d'autres devront stocker quatre "charges positives" permettant ainsi l'oxydation tétraélectronique de l'eau (N dans la figure 2).

A ce niveau une analogie peut encore être faite avec les mécanismes de la photosynthèse. En effet, l'étude du mécanisme de formation d'une molécule d'O_2 à partir de l'eau a montré qu'un même centre réactionnel capable d'accumuler successivement quatre charges positives réalisait la réaction d'oxydation de l'eau. La structure biochimique exacte de ce centre réactionnel n'est pas encore connue et de nombreux modèles faisant en général appel à des complexes variés de manganèse ont été proposés [44 à 46]. De même les hydrogènases, qui catalysent

la réduction de l'eau en hydrogène, sont un exemple de catalyseurs capables de stocker plusieurs charges négatives et donc de réaliser des réactions polyélectroniques (47 à 49).

La réalisation d'une pile photochimique assurant la photodécomposition de l'eau implique donc :

- la création sous l'action du rayonnement lumineux d'entités réductrices et oxydantes.
- l'existence de relais de transfert des électrons susceptibles de faciliter l'utilisation des espèces oxydantes et réductrices intermédiaires pour former H_2 et O_2 par des réactions polyélectroniques, seules énergétiquement favorables.
- l'existence de dispositifs de liaisons entre les deux photosystèmes ainsi constitués.

La pile photochimique étant composée de deux systèmes photochimiques distincts, une approche possible réside dans la mise au point, dans une première étape, de deux systèmes modèles indépendants permettant, l'un la photoréduction de l'eau et l'autre sa photooxydation.

Très récemment, les premiers systèmes modèles de photoréduction de l'eau par la lumière visible, basés sur les principes exposés précédemment, ont été décrits (50 à 52).

Ces systèmes de production d'hydrogène à partir de l'eau sont composés d'un photosensibilisateur qui capte le rayonnement lumineux(proflavine (50,51); $Ru(bipy)_3C\ell_2$ (52)), d'un relais de transfert des électrons (methylviologène (50); Eu^{3+} et V^{3+} (51); $Rh(bipy)_3C\ell_3$ (52)), d'un catalyseur redox (hydrogénase (50); PtO_2 (51); Pt (51)) et d'un donneur d'électrons qui remplace l'eau comme source d'électrons (acide ethylenediamine tétraacétique (50,51); triethanolamine (52)).

La description du système modèle de photoréduction de l'eau que nous avons mis au point (53) fait l'objet du présent mémoire.

I.3. But du travail

Dans ce travail seront regroupés les principaux résultats que nous avons obtenus dans l'étude d'un système modèle de photoréduction de l'eau.

Après avoir décrit les différents composants constituant notre système modèle, nous étudierons, par des expériences de spectroscopie par éclair-laser,

la suite des réactions photochimiques et thermiques conduisant à la production d'hydrogène. Nous examinerons ensuite l'effet des conditions expérimentales sur l'efficacité de la production d'hydrogène, ce qui nous permettra d'optimiser le fonctionnement du système mais aussi d'en dégager les limitations propres (chapitre II).

Ces diverses études aboutissant à la mise en évidence de réactions de destruction affectant certains des composants du système modèle, nous tenterons d'y remédier en proposant quelques systèmes modifiés dont nous étudierons le fonctionnement (chapitre III).

En conclusion, nous replacerons les résultats obtenus dans l'étude de ce système modèle de photoréduction de l'eau, dans le problème général de la photodécomposition de l'eau qui a retenu, au cours de ces dernières années l'attention d'un nombre croissant de groupes de recherche du monde entier (chapitre IV).

C H A P I T R E II

LA PHOTOREDUCTION DE L'EAU : ETUDE D'UN SYSTEME MODELE

II.1. Introduction

La recherche de procédés permettant de décomposer l'eau en hydrogène et oxygène en utilisant comme seule source d'énergie la lumière visible est un domaine d'étude en pleine expansion [5].

Les motivations de ces études sont doubles puisqu'en plus de l'intérêt fondamental représenté par cette réaction, la production d'hydrogène à partir de l'eau peut apparaître comme une méthode de stockage de l'énergie solaire.

Parmi les nombreux schémas hypothétiques envisagés pour réaliser cette réaction, la "pile photochimique" proposée par Bolton [43] est la proposition la plus intéressante.

En effet, cette pile photochimique étant composée de deux systèmes photochimiques distincts assurant l'un la photooxydation de l'eau et l'autre sa photoréduction, une approche possible réside dans la mise au point, dans une première étape, de deux systèmes modèles indépendants réalisant spécifiquement l'un la réduction et l'autre l'oxydation de l'eau.

Suivant cette démarche, nous avons cherché à réaliser un système modèle de photoréduction de l'eau.

II.2. Choix des composants du système modèle de photoréduction de l'eau

II.2.1. Introduction

La réduction photochimique de l'eau pourra, si nous nous référons à la réaction de réduction diélectronique rappelée ci-dessous (réaction II.1), en principe être réalisée par un photosensibilisateur PS si le couple PS^+/PS^* a un potentiel d'oxydoréduction inférieur à -0,41 v.

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \quad (E(pH = 7) = -0,41\ v) \qquad (II.1)$$

La réaction serait alors (réaction II.2):

$$PS^* + H^+ \longrightarrow PS^+ + \frac{1}{2} H_2 \qquad (II.2)$$

Cette réaction directe qui fait appel à un chemin réactionnel monoélectronique nécessitant des énergies très élevées, ne sera pas observable.
Par contre il sera possible de récupérer une partie de l'énergie d'excitation stockée dans l'état excité PS^*, par transfert d'électrons ou tranfert d'énergie de cet état excité PS^* vers un relais R capable directement ou indirectement de réaliser la réaction diélectronique de réduction de l'eau.
Nous n'examinerons ici que le premier mode de désactivation (transfert d'électrons).

La réaction de désactivation par transfert d'électrons de l'état excité PS^* par R peut être réalisée par un mécanisme oxydant ou réducteur.

(i) Désactivation oxydante : dans ce cas PS^* transfère un électron vers R_{ox}. On obtient le photosensibilisateur oxydé PS^+ et le relais réduit R_{ox}^- (réaction II.3).

$$PS^* + R_{ox} \longrightarrow PS^+ + R_{ox}^- \qquad (II.3)$$

La réaction thermique de retour (réaction II.4) pourra être partiellement inhibée si un donneur d'électrons D est capable de réagir

$$PS^+ + R_{ox}^- \longrightarrow PS + R_{ox} \qquad (II.4)$$

rapidement avec le photosensibilisateur oxydé PS^+ (réaction II.5), régénérant le photosensibilisateur qui joue alors le rôle d'un catalyseur.

$$PS^+ + D \longrightarrow PS + D^+ \qquad (II.5)$$

La réaction globale est donc une réaction de réduction du relais R_{ox} par un donneur d'électrons D photosensibilisée par PS (réaction II.6).

$$R_{ox} + D \xrightarrow[PS]{h\nu} R_{ox}^- + D^+ \qquad (II.6)$$

(ii) Désactivation réductrice : dans ce cas, PS^* enlève un électron au relais R_{red}. On obtient alors le photosensibilisateur réduit PS^- et le relais oxydé R_{red}^+ (réaction II.7).

$$PS^* + R_{red} \longrightarrow PS^- + R_{red}^+ \qquad (II.7)$$

$$PS^- + R_{red}^+ \longrightarrow PS + R_{red} \qquad (II.8)$$

La réaction thermique de retour (réaction II.8) pourra être partiellemen inhibée si, par exemple, un accepteur d'électrons A est capable de réagir rapidement avec PS^- (réaction II.9).

$$PS^- + A \longrightarrow PS + A^- \qquad (II.9)$$

La réaction globale est donc une réaction d'oxydation du relais R_{red} par A photosensibilisée par PS (réaction II.10).

$$R_{red} + A \xrightarrow[PS]{h\nu} R_{red}^+ + A^- \qquad (II.10)$$

Les réactions (II.6)et (II.10) peuvent être très fortement endoénergétiques si les potentiels d'oxydoréduction des couples D/D^+ et R_{red}/R^+_{red} sont plus élevés que, respectivement, ceux des couples R_{ox}/R^-_{ox} et A/A^-.

Dans ces conditions les réactions (II.6) et (II.10) peuvent être considérées comme des réactions de stockage d'énergie.

Cependant, les réactions exoénergétiques (II.11) et (II.12) de retour auront lieu spontanément sauf si l'un des (ou les) produits de réaction

$$R^-_{ox} + D^+ \longrightarrow R_{ox} + D \qquad (II.11)$$

$$R^+_{red} + A^- \longrightarrow R_{red} + A \qquad (II.12)$$

(R^-_{ox}, D^+; réaction (II.6)) (R^+_{red},A^-; réaction (II.10)) subit une transformation irréversible rapide ou s'il existe une barrière cinétique empêchant ces réactions.

Dans la réaction qui nous intéresse ici, la réduction de l'eau, nous aurons bien sûr intérêt à garder les espèces réductrices formées (R^-_{ox} et A^-). Les espèces D^+ et R^+_{red} qui ont fourni les électrons devront donc subir des réactions irréversibles rapides, ce qui s'accompagnera de la stabilisation cinétique des espèces R^-_{ox} et A^- qui pourront être engagées dans des réactions ultérieures (nous retrouvons ici la notion de stabilisation cinétique d'intermédiaires réactionnels déjà présentée antérieurement (paragraphe I.2.2.)).

Les espèces R^-_{ox} et A^- pourront éventuellement accepter un deuxième électron par le même mécanisme que précédemment (réactions (II.13) et (II.14)) puis réagir avec l'eau suivant un processus diélectronique (réactions (II.15) et (II.16)).

$$R^-_{ox} + e^- \longrightarrow R^{2-}_{ox} \qquad (II.13)$$

$$A^- + e^- \longrightarrow A^{2-} \qquad (II.14)$$

$$R^{2-}_{ox} + 2H^+ \longrightarrow R_{ox} + H_2 \qquad (II.15)$$

$$A^{2-} + 2H^+ \longrightarrow A + H_2 \qquad (II.16)$$

Une autre voie possible est la réaction directe de R^-_{ox} et A^- avec l'eau (réactions (II.17) et (II.18)). Dans ce cas il sera nécessaire d'incorporer un catalyseur d'oxydoréduction C, à l'interface duquel les réactions d'échanges polyélectroniques entre réducteurs monoélectroniques et protons seront favorisées. Ce type de catalyse redox est connu depuis de nombreuses années. En effet

$$2\ R^-_{ox} + 2H^+ \xrightarrow[C]{} 2\ R_{ox} + H_2 \qquad (II.17)$$

$$2\ A^- + 2H^+ \xrightarrow[C]{} 2\ A + H_2 \qquad (II.18)$$

dès 1902, Piccini et Marino [54] montrèrent que la réaction de réduction de l'eau par V^{2+}, libérant de l'hydrogène, était catalysée par du platine métallique (réaction (II.19)).

$$2\ V^{2+} + 2H^+ \xrightarrow{Pt(o)} 2\ V^{3+} + H_2 \qquad (II.19)$$

Le relais d'électron étant régénéré dans ces réactions ((II.15) à (II.18)) le bilan global est une réduction de l'eau par un donneur d'électrons (D ou R_{red}) qui a pris la place de l'eau dans la fourniture des électrons. (En effet dans un système complet de photodécomposition de l'eau, les électrons viendraient de l'eau).

A partir de ces quelques considérations générales nous pouvons raisonnablement penser qu'un système modèle de photoréduction de l'eau doit comprendre un photosensibilisateur PS, un relais d'électron R, un catalyseur redox C et un donneur d'électrons D, chacun des composants possédant les propriétés redox requises.

Le système modèle de photoréduction de l'eau que nous avons mis au point comprend les quatres espèces précédemment citées. Nous verrons donc successivement les différents composants que nous avons utilisés.

II.2.2. Les composants du système modèle

II.2.2.1. Le photosensibilisateur

L'élaboration de processus photochimiques de formation d'hydrogène à partir de l'eau à l'aide de la lumière visible a été précédée de très nombreuses études portant sur les propriétés redox des états excités d'abord des colorants organiques [55 à 59] puis, depuis quelques années, de complexes de coordination des métaux de transition [60 à 63].

Le complexe de ruthenium tris (bipyridine 2,2') ($Ru(bipy)_3^{2+}$) est l'un des composés les plus étudiés en raison des propriétés exceptionnelles de son état excité [61, 64]. Ce complexe, chimiquement très stable, possède dans le visible des bandes d'absorption intenses (λ_{max} = 452 nm; ε = 14 600 [65 à 67]) correspondant à un transfert de charge du métal vers le ligand ($d\text{-}\pi^*$) [66 à 69,64]. La formation de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ peut être représentée comme la création d'une paire électron-trou au sein même du complexe (réaction II.20) [64] ce qui est schématisé dans la figure 3 [70,71].

$$Ru(bipy)_3^{2+} \xrightarrow{h\nu} \left| Ru^{3+}(bipy)_3^- \right|^* \qquad (II.20)$$

La conséquence attendue est que cet état excité sera à la fois un meilleur réducteur et un meilleur oxydant que l'état fondamental. Comme nous pouvons le voir dans le Tableau I, les propriétés oxydantes et réductrices de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ sont augmentées de l'énergie d'excitation(2,1 ev) par rapport à l'état fondamental [64,72] (figure 4).

n°	Couple	E°(V)par rapport à N.H.E.	Ref.
1	$Ru(bipy)_3^{3+} + e^- \longrightarrow Ru(bipy)_3^{2+}$	+ 1,26	(67)
2	$Ru(bipy)_3^{2+*} + e^- \longrightarrow Ru(bipy)_3^{1+}$	+ 0,84	(73)
3	$Ru(bipy)_3^{3+} + e^- \longrightarrow Ru(bipy)_3^{2+*}$	- 0,84	(67)
4	$Ru(bipy)_3^{2+} + e^- \longrightarrow Ru(bipy)_3^{1+}$	- 1,26	(64,74)

TABLEAU I

L'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$, en plus de ses propriétés redox intéressantes, a une durée de vie τ_o relativement longue (τ_o = 600 ns dans l'eau à 25°C [67]) et un rendement quantique de formation proche de l'unité [75]. Dans ces conditions il est envisageable d'engager cet état excité dans diverses réactions ce qui aboutira à une véritable chimie de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ [61].

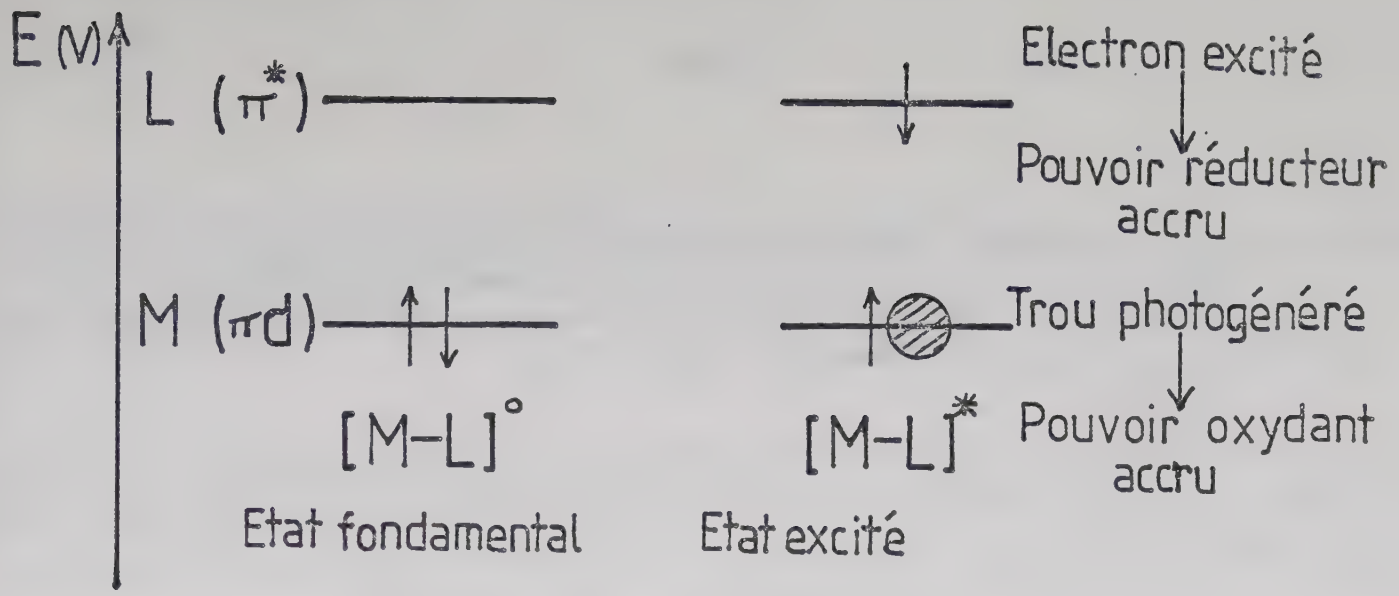


Figure 3 : Représentation schématique du complexe de ruthénium tris(bipyridine) à l'état fondamental et à l'état excité (MLCT).

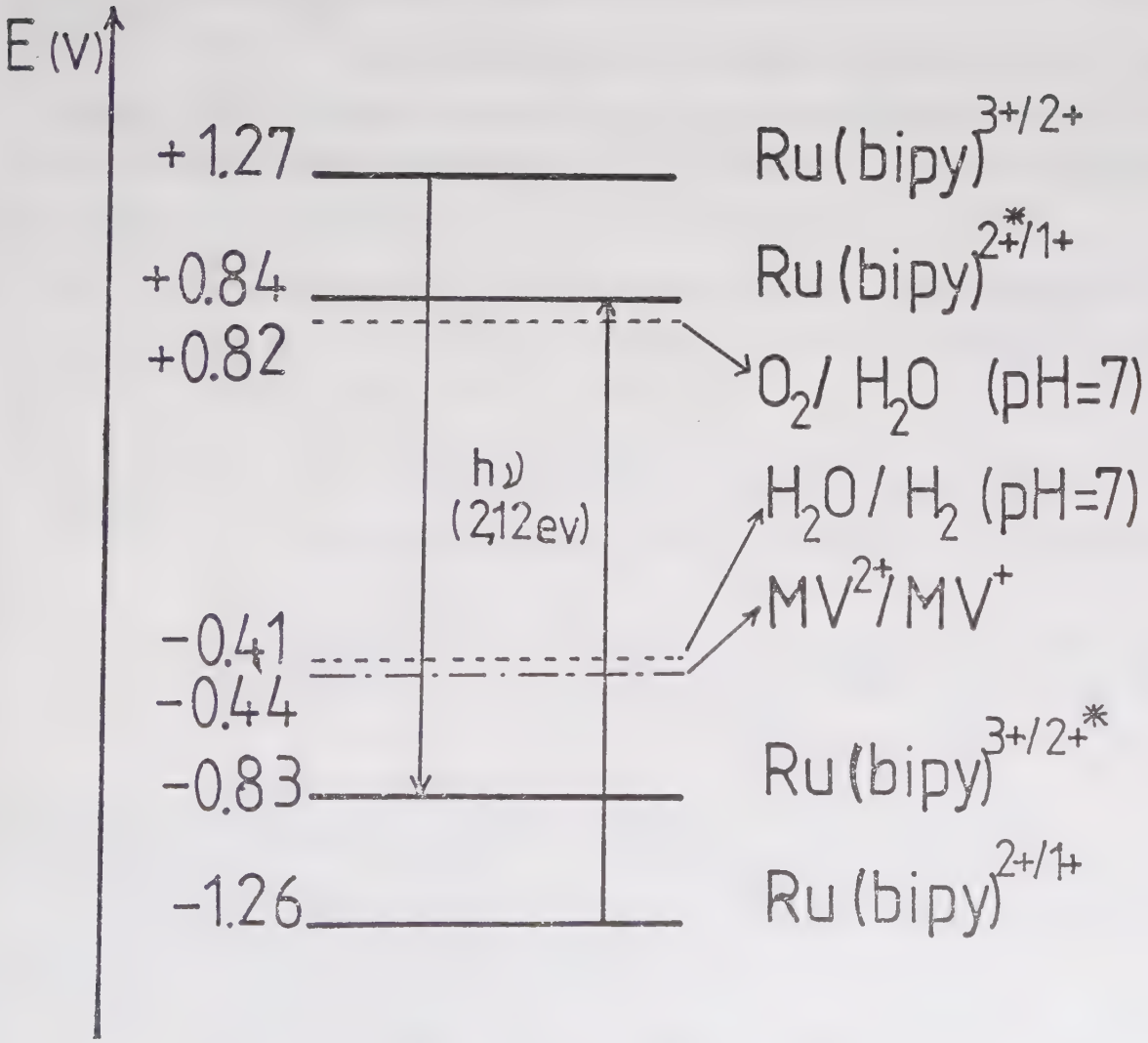


Figure 4 : Potentiels d'oxydoréduction du complexe de ruthénium tris(bipyridine), du methyl viologène et de l'eau (pH = 7) (les potentiels redox sont exprimés en volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

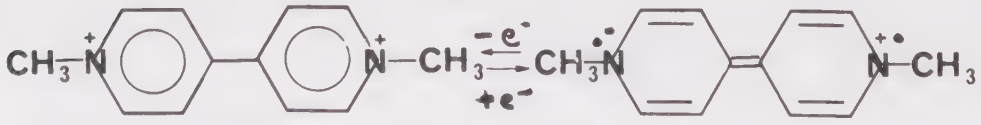
Bien que l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ possède les propriétés thermodynamiques requises pour réaliser aussi bien l'oxydation tétraélectronique que la réduction diélectronique de l'eau à pH = 7 (figure 4) [76], ces réactions n'ont pas lieu [77].

Par contre, $Ru(bipy)_3^{2+*}$ pourra être engagé dans des réactions de transfert d'électrons ou d'énergie [61,64,79] avec de nombreux composés qui, s'ils sont bien choisis, pourront jouer le rôle du relais d'électron R tel que nous l'avons défini précédemment.

II.2.2.2. Le relais d'électron

Si l'apparition d'hydrogène résultant d'un transfert direct d'électrons de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ vers les protons n'a jamais été observée [77,78], d'autres réactions de transfert d'électrons entre $Ru(bipy)_3^{2+*}$ et des espèces diverses comme des ions métalliques (Eu^{3+} [67], Fe^{3+} [80,67,81], Eu^{2+} [82,83]) ou des composés organiques (methyl viologène [80,84], composés aromatiques nitrés [84], amines [85,86]) sont connues depuis plusieurs années.

Le methyl viologène (dichlorure de N, N'-dimethyl 4, 4'-bipyridinium, MV^{2+}), qui appartient à la série très étudiée des "viologènes" [87], est utilisé depuis 1932 comme indicateur d'oxydoréduction [88]. En effet, le methyl viologène (MV^{2+}) accepte facilement un électron pour donner le radical-cation ($MV^{+\bullet}$) qui peut être aisément identifié par son spectre d'absorption dans le visible (λ_{max} = 605 nm; ε = 12 500) [88 b, 89, 90]. Cette réaction d'échange d'électrons (réaction II.21) est parfaitement réversible [87,90].



(II.21)

Le potentiel d'oxydoréduction du couple $MV^{2+}/MV^{+\bullet}$ étant égal à -0,446 V [88 b, 91] et de plus indépendant du pH de la solution [88.b], la réduction de l'eau à pH = 7 par le radical-cation $MV^{+\bullet}$ est donc thermodynamiquement possible, mais n'est pas observée expérimentalement. Par contre en présence de catalyseurs d'oxydoréduction comme une hydrogénase ou du palladium colloïdal qui facilitent l'établissement de l'équilibre $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ [92],

la réduction de l'eau par le radical-cation $MV^{+\bullet}$ (réaction II.22) a été effectivement obtenue (88 b).

$$2\ MV^{+\bullet} + 2H^{+} \xrightarrow{C} 2\ MV^{2+} + H_2 \qquad (II.22)$$

Le methyl viologène, qui peut être réduit par l'état excité du complexe de ruthenium tris (bipyridine-2,2') (82) et dont la forme réduite, le radical cation $MV^{+\bullet}$, est capable de réduire l'eau en présence d'un catalyseur redox approprié (88 b), possède donc toutes les qualités pour être le relais d'électron recherché.

II.2.2.3. Le catalyseur d'oxydoréduction

Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent, la réduction de l'eau par le radical-cation $MV^{+\bullet}$ nécessite la présence d'un catalyseur redox approprié.

Nous avons donc choisi d'utiliser un catalyseur à base de platine métallique, ce métal ayant déjà été utilisé dans la catalyse d'une réaction de réduction de l'eau par le vanadium II (54) (réaction II.19). Plutôt que d'employer un catalyseur formé d'une poudre de Pt(o), nous avons préparé un catalyseur sous forme colloïdal (93), afin d'avoir une meilleure dispersion dans la solution. Ce catalyseur à base de platine colloïdal est obtenu par réduction à l'hydrogène d'un sel de platine IV (K_2PtCl_4) en présence d'alcool polyvinylique comme stabilisant.

II.2.2.4. Le donneur d'électrons

La photoréduction de colorants par des composés organiques divers a fait l'objet de nombreux travaux (94 à 98, 55). L'utilisation de l'acide ethylenediamine tétraacétique (E D T A) comme source d'électrons dans la photoréduction d'un colorant, la riboflavine, a été signalée pour la première fois par Merkel et Nickerson (94), puis a été étendue à de nombreux autres colorants organiques (55a; 56 à 59; 95; 98 à 100). Des études très détaillées ont été consacrées à la variation, en fonction du pH, du pouvoir réducteur de ce donneur d'électrons vis à vis de divers colorants photoexcités. Ces études ont permis de montrer que l'E D T A était capable de céder des électrons depuis pH = 4 jusqu'aux pH basiques (95; 56; 57).

L'EDTA semble donc être un donneur d'électrons intéressant à incorporer dans notre système modèle de photoréduction de l'eau.

Le système modèle de photoréduction de l'eau que nous nous proposons d'étudier sera donc composé de $Ru(bipy)_3^{2+}$ comme photosensibilisateur, de methyl viologène comme relais, d' EDTA comme donneur d'électrons et de platinè colloïda comme catalyseur redox.

Nous exposerons dans le paragraphe suivant les résultats obtenus avec ce système modèle.

II.3. Production d'hydrogène par le système modèle irradié en lumière visible

II.3.1. Résultats

Quand une solution aqueuse contenant $Ru(bipy)_3C\ell_2$, du methyl viologène, de l'EDTA et du platine colloïdal et préalablement dégazée, est irradiée en lumière visible (400 nm < λ < 600 nm)*, des bulles de gaz apparaissent rapidement sur les parois de la cellule d'irradiation. Le volume de gaz produit en fonction du temps est facilement mesuré (à pression atmosphérique) en utilisant une burette automatique de 6 ml reliée à la cellule d'irradiation**. (Une courbe typique présentant le volume de gaz formé en fonction du temps obtenu avec cet appareillage est présentée dans la figure 5).

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse du gaz produit, montre que de l'hydrogène est formé durant l'irradiation.

Pour confirmer la provenance de l'hydrogène formé, l'irradiation d'une solution contenant les mêmes composants que précédemment mais en utilisant l'eau lourde (D_2O) comme solvant est réalisée. L'analyse du gaz obtenu en spectrométrie de masse montre qu'il est composé de 94% de D_2, de 5% de HD et de 1% de H_2. Ce résultat établit très clairement que l'hydrogène produit provient effectivement de l'eau.

Si les premières expériences réalisées montrent que le système modèle de photoréduction de l'eau fonctionne puisqu'il produit H_2 à partir de l'eau, nous devons cependant préalablement nous poser deux questions à son sujet :

---

* Voir la partie expérimentale pour une description détaillée du montage utilisé

** Le principe de fonctionnement de cette burette automatique est décrit en détail dans la partie expérimentale.

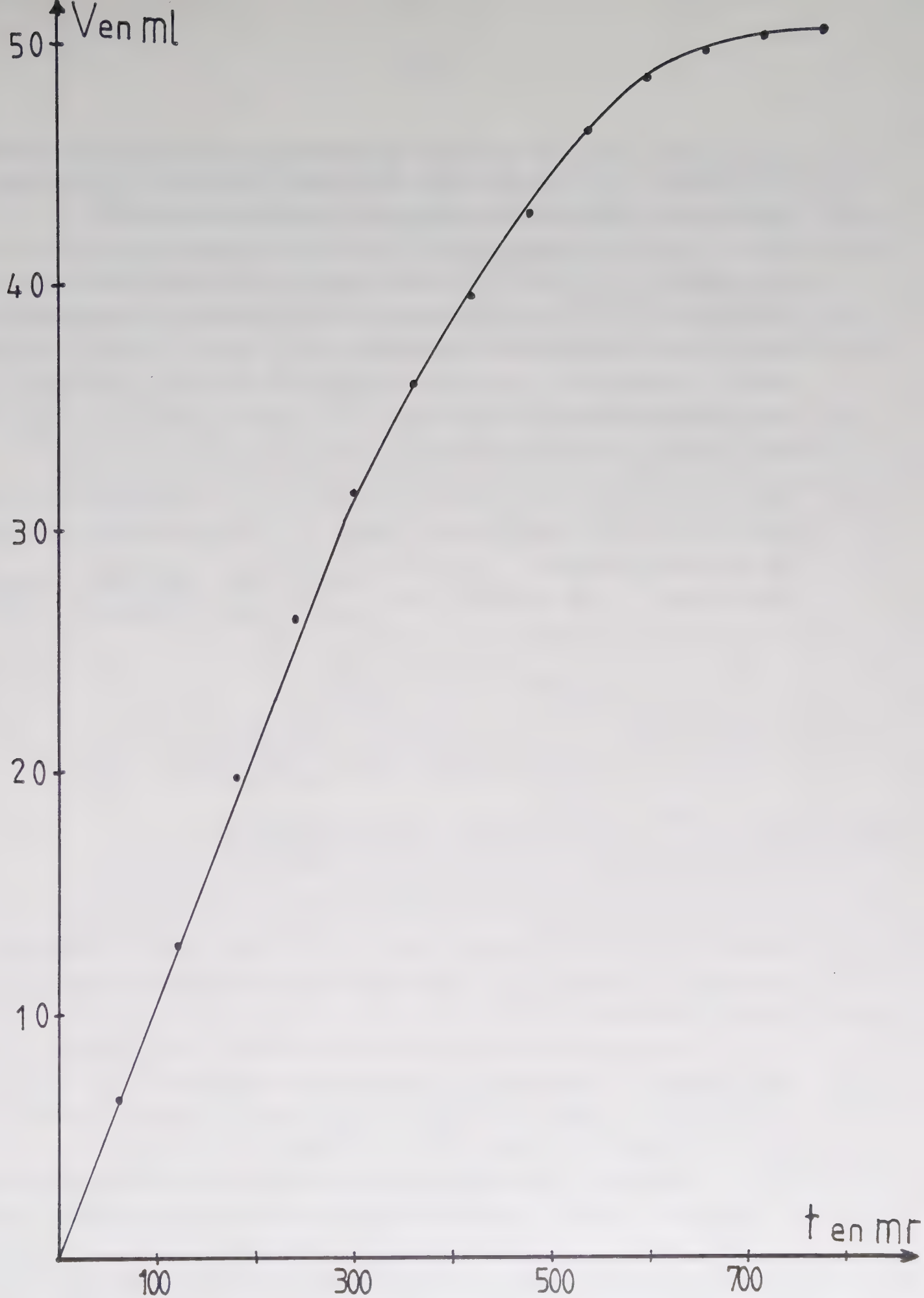


Figure 5 : Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal en fonction du temps d'irradiation (pH = 5; expérience n°2 , Tableau II).

(i) le système modèle fonctionne-t-il de manière cyclique ou ce qui est équivalent, les différents composants du système sont-ils des catalyseurs ? (ii) tous les composants du système sont-ils indispensables à son fonctionnement ?

Pour répondre à la première question, il est utile de se définir des paramètres permettant de décrire l'efficacité de fonctionnement du système : les "turnovers" (T.N.) de chacuns des composants. Le "turnover" d'un composant sera défini comme le rapport entre la quantité totale d'hydrogène fournie en un temps donné (le rendement en H_2, en moles) et la quantité de composant (en moles) initialement présent dans la solution irradiée. Un fonctionnement cyclique du système impliquera que ces turnovers soient supérieurs à l'unité pour tous les composants fonctionnant comme catalyseurs. Si nous examinons par exemple, le cas de l'expérience n°2 du Tableau II, pour laquelle le dégagement d'H_2 en fonction du temps a été présenté dans la figure 5, nous pouvons calculer le turnover de chacun des composants.

Nous trouvons : - pour $Ru(bipy)_3^{2+}$ T.N. $= \frac{\text{nombre de moles d'}H_2\text{ produit}}{\text{nombre de moles de } Ru(bipy)_3^{2+}} = \frac{2{,}2.10^{-3}}{6.10^{-6}} = 366$

- pour MV^{2+} T.N. $= \frac{2{,}2\ 10^{-3}}{6.10^{-5}} = 36$

- pour Pt colloïdal T.N. $= \frac{2{,}2.10^{-3}}{2.10^{-6}} = 1100$

- pour EDTA T.N. $= \frac{2{,}2.10^{-3}}{6.10^{-3}} = 0{,}36$

Les turnovers des trois premiers composants sont supérieurs à 1, $Ru(bipy)_3^{2+}$, MV^{2+} et le Platine colloïdal sont donc de véritables catalyseurs. Par contre l' EDTA, qui est consommé dans le processus, a nécessairement un turnover inférieur à l'unité.

La formation d'une molécule d'hydrogène nécessitant la mise en jeu de deux électrons, le nombre de cycles catalytiques effectivement réalisés par un composé donné sera égal à T.N. ou à 2 T.N. selon que ce composé interviendra dans le cycle par un processus diélectronique ou monoélectronique.

La réponse à la deuxième question passe par la réalisation de quelques expériences de contrôle. La première expérience, réalisée en absence d'irradiation, montre que le système composé de $Ru(bipy)_3^{2+}$ $|MV^{2+}|$EDTA|Pt colloïdal ne fournit pas d'hydrogène dans ces conditions; l'apport d'énergie lumineuse est donc indispensable au fonctionnement du système.

L'irradiation de solutions contenant, à chaque fois, seulement trois

des quatre composants du sytème modèle ne conduit pas à la production d'hydrogène, sauf pour le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA$ qui, en l'absence de platine colloïdal, produit un très faible dégagement d'hydrogène (Tableau II, expérience n°7). Ce résultat surprenant [101] a été trouvé également par d'autres groupes, travaillant soit sur le même système [102], soit sur un système équivalent composé de $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/triethanolamine [102,103]. Dans ces deux publications, les explications fournies sur le mécanisme de formation de l'hydrogène détecté sont très différentes.

Gohn et Getoff [102] font intervenir dans le processus un état excité du radical-cation $MV^{+\bullet}$ qui, en l'absence de catalyseur, s'accumule dans la solution irradiée et qui deviendrait alors l'espèce photoactive. Ils postulent l'existence d'un transfert direct d'électronsentre l'état excité $^*MV^{+\bullet}$ et un proton (réaction II.23), fournissant MV^{2+} et le radical $H^\bullet$, deux radicaux semblables se combinant pour former H_2.

$$MV^{+\bullet} \xrightarrow{h\nu} {}^*MV^{+\bullet} \xrightarrow[H^+]{} MV^{2+} + H^\bullet \quad \text{(II.23)}$$

Plus simplement, Okura [103] a postulé l'existence d'une impureté présente dans les composés constituant le système et qui jouerait le rôle de catalyseur redox.

Très récemment, Johansen et collaborateurs [104] ont repris en détail ce problème. Ils ont montré, en irradiant spécifiquement la solution contenant $Ru(bipy)_3^{2+}|MV^{2+}|EDTA$ soit à 460 nm (dans la zone d'absorption maximale du $Ru(bipy)_3^{2+}$ λ_{max} = 452 nm [65 à 67]) soit à la fois à 460 nm et à 632 nm (dans la zone d'absorption maximale de $MV^{+\bullet}$, λ_{max} = 605 nm [89]) que la production d'hydrogène obtenue dans les deux cas n'était pas différente. Ce résultat semble indiquer que le mécanisme proposé par Gohn et Getoff n'est pas correct.

Ils ont d'autre part mis en évidence des variations dans les volumes d'H_2 produits en fonction du soin apporté au lavage de la cellule d'irradiation !! Ce "résultat" les a conduits à conclure que la faible production d'hydrogène venait de la présence en très petite quantité de platine métallique résiduel accroché aux parois de la cellule d'irradiation.

Les quelques expériences que nous avons réalisées sur le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA$, en faisant varier certains paramètres expérimentaux comme le pH de la solution ou les concentrations des constituants (MV^{2+}; EDTA) ne nous permettent pas de trancher entre les mécanismes proposés. Il semble cepen-

dant plus probable, surtout en tenant compte des résultats obtenus par le groupe australien [104], que le dégagement d'H_2 obtenu soit dû à une impureté jouant le rôle de catalyseur.

Nous pouvons donc conclure que tous les composants du système modèle de photoréduction de l'eau sont nécessaires au fonctionnement efficace du système.

Pour résumer, nous avons donc vu dans cette première partie que le système modèle, composé de $Ru(bipy)_3^{2+}$, MV^{2+}, EDTA et Platine colloïdal, irradié par la lumière visible produit de l'hydrogène qui provient de la réduction de l'eau. De plus, son fonctionnement est catalytique par rapport à $Ru(bipy)_3^{2+}$, MV^{2+} et Pt colloïdal et consomme le donneur d'électrons, des protons de l'eau et de l'énergie lumineuse.

Avant d'étudier les effets des conditions expérimentales sur le fonctionnement global du système, un point important à aborder concerne le mécanisme de la réaction aboutissant à la production d'hydrogène. Cette étude mécanistique faisant intervenir des désactivations d'états excités, des transferts d'électrons, etc..., une technique permettant d'étudier les réactions à cinétique rapide doit être utilisée . Cette étude a donc été réalisée par spectroscopie par éclair laser.

II.3.2. Etude du mécanisme de réaction par spectroscopie par éclair laser *

II.3.2.1. Principe de la technique [105]

En spectroscopie par éclair laser, la technique consiste à exciter le système étudié par un éclair de lumière ultra violette ou visible et à suivre , par spectroscopie d'absorption ou d'émission, l'évolution du système perturbé en fonction du temps.

L'éclair d'excitation doit être suffisamment intense pour produire une concentration décelable d'espèces transitoires et aussi de courte durée par rapport à la durée de vie de ces espèces.

La détection de ces espèces transitoires peut être réalisée en utilisant une source de lumière continue ou un deuxième éclair comme source d'analyse (spectroscopie d'absorption), et pour système détecteur un monochromateur, un photomultiplicateur et un oscilloscope (spectroscopie d'absorption et d'émission).

---

* Ce travail a été réalisé avec E. AMOUYAL, Laboratoire des Processus Photophysiques et Photochimiques - Orsay.

Cette méthode permettra donc de suivre la cinétique d'apparition ou de disparition d'espèces transitoires en suivant la variation de l'absorption ou de l'émission en fonction du temps pour une longueur d'onde donnée, caractéristique de l'espèce à détecter.

II.3.2.2. Résultats

II.3.2.2.1. Etude d'une solution de $Ru(bipy)_3^{2+}$

Quand une solution aqueuse contenant $Ru(bipy)_3^{2+}$ (2.10^{-4}M) est irradiée par un éclair de lumière (λ excitation : 337 nm; voir partie expérimentale) il apparait une absorption transitoire (λ_{max} = 360 nm) due à l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$, qui est du type transfert de charge métal-ligand et qui a un caractère triplet [106,107,61].

La désactivation de cet état excité peut être suivie par sa luminescence à 600 nm et son absorption à 370 nm.

Dans les deux cas, la constante de vitesse k_o de cette réaction de désactivation a pour valeur $k_o = 1{,}45.10^6\ s^{-1}$ ($k_o = 1{,}6.10^6\ s^{-1}$ [108]).

II.3.2.2.2. Etude d'une solution $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$

Les réactions de désactivation par transfert d'électrons de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ ont fait l'objet de nombreuses études[61, 62, 79]. Selon la nature du composé présent, la désactivation sera oxydante (réaction II.24) ou réductrice (réaction II.25).

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + A \longrightarrow Ru(bipy)_3^{3+} + A^- \qquad (II.24)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + D \longrightarrow Ru(bipy)_3^{1+} + D^+ \qquad (II.25)$$

Quand une solution composé de $Ru(bipy)_3^{2+}$ et MV^{2+} dans l'acétonitrile est irradiée par un éclair de lumière visible, il apparait des absorptions transitoires à 395 nm et 600 nm caractéristiques du spectre du radical-cation $MV^{+\cdot}$[89]. La désactivation est donc oxydante et correspond au transfert d'électrons de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ vers le methyl viologène. La réaction est (réaction II.26) :

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + MV^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\bullet} \qquad (II.26)$$

et la constante de vitesse $k_q = 2{,}5.10^9\ M^{-1}.S^{-1}$ (80).

La même étude dans des solutions aqueuses a été réalisée (53,101). Nous avons noté l'apparition transitoire à 600 nm caractéristique de $MV^{+\bullet}$, qui apparait de manière concomitante avec la disparition de l'émission de $Ru(bipy)_3^{2+*}$. La réaction qui a lieu dans l'eau est donc aussi la réaction oxydante de transfert d'électrons de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ vers MV^{2+} (réaction II.26).

Une série d'expériences réalisée avec des concentrations croissantes de methyl viologène (5.10^{-4} M; 2.10^{-3} M; $3{,}5.10^{-3}$M ; 5.10^{-3} M) montre que la cinétique de la réaction de désactivation par transfert d'électrons est du premier ordre par rapport au methyl viologène.

La mesure des constantes de vitesse pour ces réactions du pseudo-premier ordre nous a permis d'accéder à la constante de vitesse k_q de la réaction II.26 dans l'eau :

$$k_q = 1{,}03.10^9\ M^{-1}.s^{-1} \qquad (k_q = 1{,}4.10^9\ M^{-1}s^{-1}(109))$$

La mesure de k_q pour des solutions de pH différents (pH = 3,5 et 6) montre que cette constante de vitesse est indépendante du pH.

L'espèce réduite $MV^{+\bullet}$ produite dans la réaction (II.26) et détectée par son absorption transitoire à 600 nm est rapidement réoxydée dans ces conditions. La constante de vitesse k_b, associée à la réaction de retour (réaction II.27) a été mesurée : $k_b = 2{,}8.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ ($2{,}4.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (108)), ($4{,}4.10^9.M^{-1}.s^{-1}$(109)

$$MV^{+\bullet} + Ru(bipy)_3^{3+} \xrightarrow{k_b} MV^{2+} + Ru(bipy)_3^{2+} \qquad (II.27)$$

Cette constante de vitesse est également indépendante du pH.

II.3.2.2.3. Etude d'une solution $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA

Lorsqu'on étudie la cinétique d'apparition du $MV^{+\bullet}$ comme précédemment mais en ajoutant cette fois de l'EDTA dans la solution (2.10^{-2} M), nous constatons que cette cinétique est la même avec ou sans EDTA. La constante de vitesse k_q est donc la même. Ceci montre que l'EDTA n'intéragit pas avec l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$, ce que nous avons facilement vérifié en réalisant

une expérience sur une solution $Ru(bipy)_3^{2+}$ /EDTA. Dans ces conditions, la constante de vitesse mesurée pour la réaction de désactivation de l'état excité est identique à k_o mesurée dans une solution de $Ru(bipy)_3^{2+}$ seul (110).

Par contre, l'introduction d'EDTA modifie considérablement la cinétique de disparition de $MV^{+\bullet}$ qui ne suit plus une loi simple du deuxième ordre comme précédemment. Cette cinétique se révèle de plus très dépendante du pH de la solution.

(i) A pH = 5, le radical-cation $MV^{+\bullet}$ qui, en l'absence d'EDTA, était reoxydé rapidement, maintenant s'accumule, une fraction seulement du radical-cation formé étant réoxydée. Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence d'une compétition entre $MV^{+\bullet}$ et l'EDTA qui réagissent tous les deux sur $Ru(bipy)_3^{3+}$. Ce phénomène peut être mis en évidence en étudiant la vitesse de réréduction de $Ru(bipy)_3^{3+}$ qui, pour des concentrations croissantes d'EDTA, est de plus en plus rapide. Une constante de vitesse k_{ox} peut donc être déterminée pour la réaction (II.28).

$$Ru(bipy)_3^{3+} + EDTA \xrightarrow{k_{ox}} Ru(bipy)_3^{2+} + EDTA^{+} \qquad (II.28)$$

$$k_{ox} = 1{,}1.10^{8}\ M^{-1}.s^{-1}\ (\text{à pH} = 5).$$

Cette valeur est très comparable à la constante de vitesse k'_{ox} obtenue pour la réaction similaire (réaction II.29) dans laquelle la triethanolamine (TEOA) est le donneur d'électrons.

$$Ru(bipy)_3^{3+} + TEOA \xrightarrow{k'_{ox}} Ru(bipy)_3^{2+} + TEOA^{+} \qquad (II.29)$$

$$k'_{ox}\ (pH = 5) = 2{,}4.10^{5}\ M^{-1}\ s^{-1}\ (108)$$

$$k'_{ox}\ (pH = 7) = 6{,}5.10^{6}\ M^{-1}\ s^{-1}\ (108)$$

$$k'_{ox}\ (p = 9) = 4{,}7.10^{7}\ M^{-1}\ s^{-1}\ (108)$$

$$k'_{ox}\ (p = 8) = 2.10^{7}\ M^{-1}\ s^{-1}\ (111)$$

(ii) A pH = 7, le radical-cation $MV^{+\cdot}$ s'accumule comme à pH = 5, mais sans aucune réoxydation. Au contraire après la production rapide de $MV^{+\cdot}$ par la réaction (II.26), une deuxième formation de $MV^{+\cdot}$ est notée. La constante de vitesse de pseudo premier ordre pour cette réaction

est $k = 2{,}6.10^5\ s^{-1}$. Ce phénomène qui est vraisemblablement lié à la production, dans l'étape initiale, d'une nouvelle espèce réductrice capable de réduire le methyl viologène, a été observé par d'autres auteurs sur le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/TEOA$ (108, 109). Une explication de ce phénomène sera présentée au cours de ce travail.

II.3.2.2.4. Etude d'une solution $Ru(bipy)_3^{2+}|MV^{2+}|EDTA/Pt$ colloïdal *

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'à pH = 5, le radical-cation formé par irradiation du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA$, s'accumulait partiellement. L'étude, à ce même pH, de la cinétique de disparition du radical-cation $MV^{+\bullet}$ dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}|MV^{2+}|EDTA|$ Pt colloïdal montre que sa vitesse de disparition est fonction de la concentration en platine colloïdal présent dans la solution irradiée. Cette disparition est de plus en plus rapide au fur et à mesure que la concentration en platine colloïdal augmente, cependant la cinétique de décroissance de l'absorption à 600 nm caractéristique de $MV^{+\bullet}$ ne suit pas une loi d'ordre simple. Dans ces conditions il est évidemment impossible de définir une constante de vitesse pour la réaction (II.30).

$$MV^{+\bullet} + H^+ \xrightarrow{Pt} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (II.30)$$

II.3.2.2.5. Mécanisme global

A partie des données recueillies au cours de ces expériences de spectroscopie par éclair laser, nous pouvons établir un schéma global du mécanisme conduisant à la production d'hydrogène. La première étape est la production de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ qui pourra se désactiver soit par luminescence (réaction (II.31)) ($k_o = 1{,}45.10^6\ s^{-1}$), soit par transfert d'électrons vers le methyl viologène (réaction (II.26)) ($k_q = 1.10^9.M^{-1}\ s^{-1}$). Dans ce cas, en présence d'EDTA, l'espèce très oxydante formée $Ru(bipy)_3^{3+}$ dans la réaction (II.26) pourra soit se recombiner avec $MV^{+\bullet}$ (réaction de retour (II.27)) ($k_b = 2{,}8.10^9.M^{-1}.s^{-1}$), soit réagir avec le donneur d'électrons pour redonner le complexe de départ et l'EDTA oxydé (réaction (II.28)) ($k_{ox} = 1{,}1.10^8 M^{-1}.s^{-1}$).

Le radical-cation $MV^{+\bullet}$ ayant échappé à la réaction (II.27) pourra,

* Ce travail a été réalisé avec R. BONNEAU, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Bordeaux I (Talence).

dans une étape catalysée par le Platine colloïdal, réduire l'eau en hydrogène (réaction (II.30)).

$$Ru(bipy)_3^{2+} \xrightleftharpoons{h\nu} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad (II.31)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + MV^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\bullet} \qquad (II.26)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\bullet} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + MV^{2+} \qquad (II.27)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + EDTA \xrightarrow{k_{ox}} Ru(bipy)_3^{2+} + EDTA^{+} \qquad (II.28)$$

$$MV^{+\bullet} + H^{+} \xrightarrow{Pt} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (II.30)$$

Un schéma résumant ce mécanisme est représenté dans la figure 6.

II.3.3. Effet des conditions expérimentales sur le fonctionnement du systeme

Après avoir étudié le mécanisme conduisant à la production d'hydrogène et avoir identifié les étapes photochimiques et thermiques successives qui le composent nous allons aborder l'étude de l'effet des conditions expérimentales sur le fonctionnement global du système modèle de photoréduction de l'eau.

La réalisation de ces études comparatives impose que soit défini un système de référence à partir duquel des modifications diverses seront effectuées.

Le système de référence que nous avons donc choisi est composé d'une solution de tampon (0,5 M) de pH variable contenant (pour 30 ml de solution), 6.10^{-6} mole de $Ru(bipy)_3^{2+}$, 6.10^{-5} mole de methyl viologène, 6.10^{-3} mole d'EDTA et 4.10^{-6} mole de platine colloïdal. Cette solution, préalablement dégazée*, est irradiée en lumière visible (400 nm < λ < 600 nm; voir partie expérimentale) et l'irradiation est poursuivie jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cesse spontanément. Le fonctionnement global du système sera défini par les deux variables accessibles permettant de caractériser le dégagement d'hydrogène : la vitesse de formation (v) et le rendement en hydrogène (V). La vitesse de formation d'H_2 sera obtenue à partir de la pente à l'origine dans la courbe représentant le volume d'hydrogène produit en fonction du temps (figure 5). Le rendement en hydrogène sera représenté par le volume total d'hydrogène obtenu après que le dégagement ait cessé spontanément.

* Un dégagement d'H_2 est noté même quand la solution n'est pas dégazée (Tableau I n°7). Dans ces conditions toutefois, un temps d'induction très important est observé avant que le dégagement d'H_2 n'apparaisse. De plus la vitesse de dégagement et le volume d'H_2 obtenu sont plus faibles que pour les solutions dégagées. (Une explication de ce phénomène sera donnée ultérieurement).

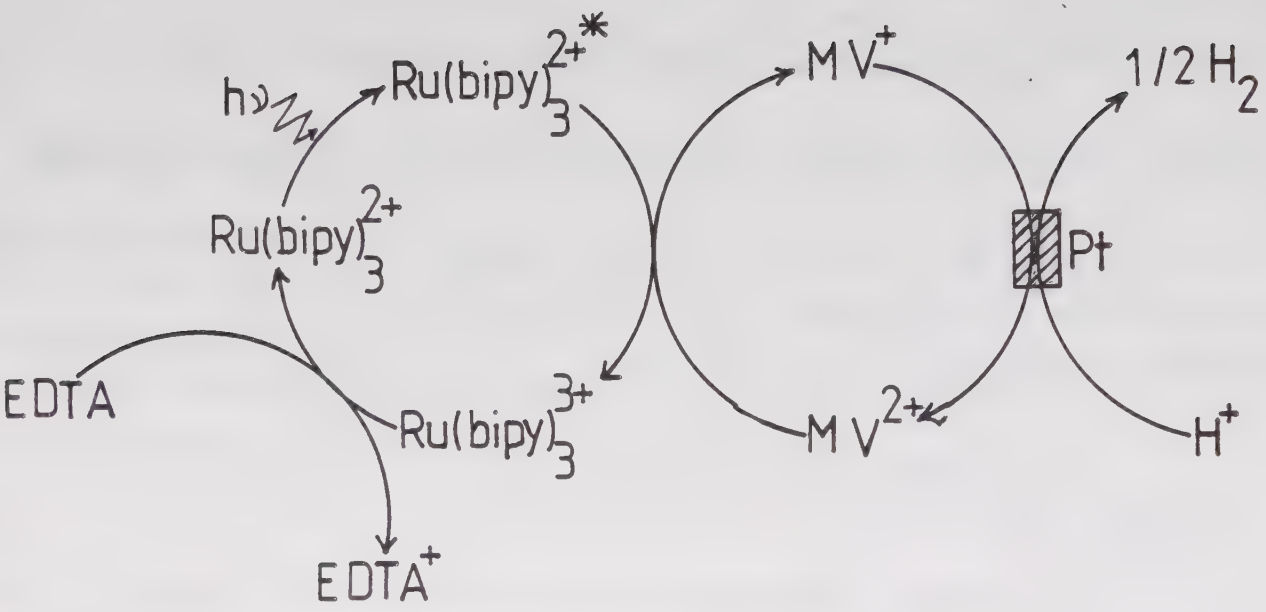


Figure 6 : Représentation schématique du processus de production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal.

TABLEAU II

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal A : étude en fonction du pH [a)]

n° d'expérience	pH	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé ml	m moles
1	4	3	32	1,4
2	5	6,5	51	2,2
3	6	1,6	5,6	0,25
4	7	0,4	1,5	0,07
5	8	0	0	0
6	5 [b)]	6	25	1,1
7	5 [c)]	1,6	4,1	0,18
8	5 [d)]	0,1	1,3	0,06
9	7 [e)]	0	0	0
10	7 [f)]	0,3	1,2	0,055

a) Concentrations pour 30 ml de tampon : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6}mole; MV^{2+} : 6.10^{-5} mole; EDTA : 6.10^{-3}mole; Pt A : 2.10^{-6}mole . Solution dégazée avant irradiation.

b) mêmes conditions que a) avec EDTA : 6.10^{-4} mole.

c) solution non dégazée

d) mêmes conditions que a) mais sans platine colloïdal

e) avec TEOA : 6.10^{-4} mole à la place de l'EDTA et PtO_2($1,7.10^{-4}$mole) ou Pt A(2.10^{-6}mole comme catalyseur.

f) mêmes conditions que a) avec Pt O_2 (2.10^{-5} mole) à la place du platine colloïdal.

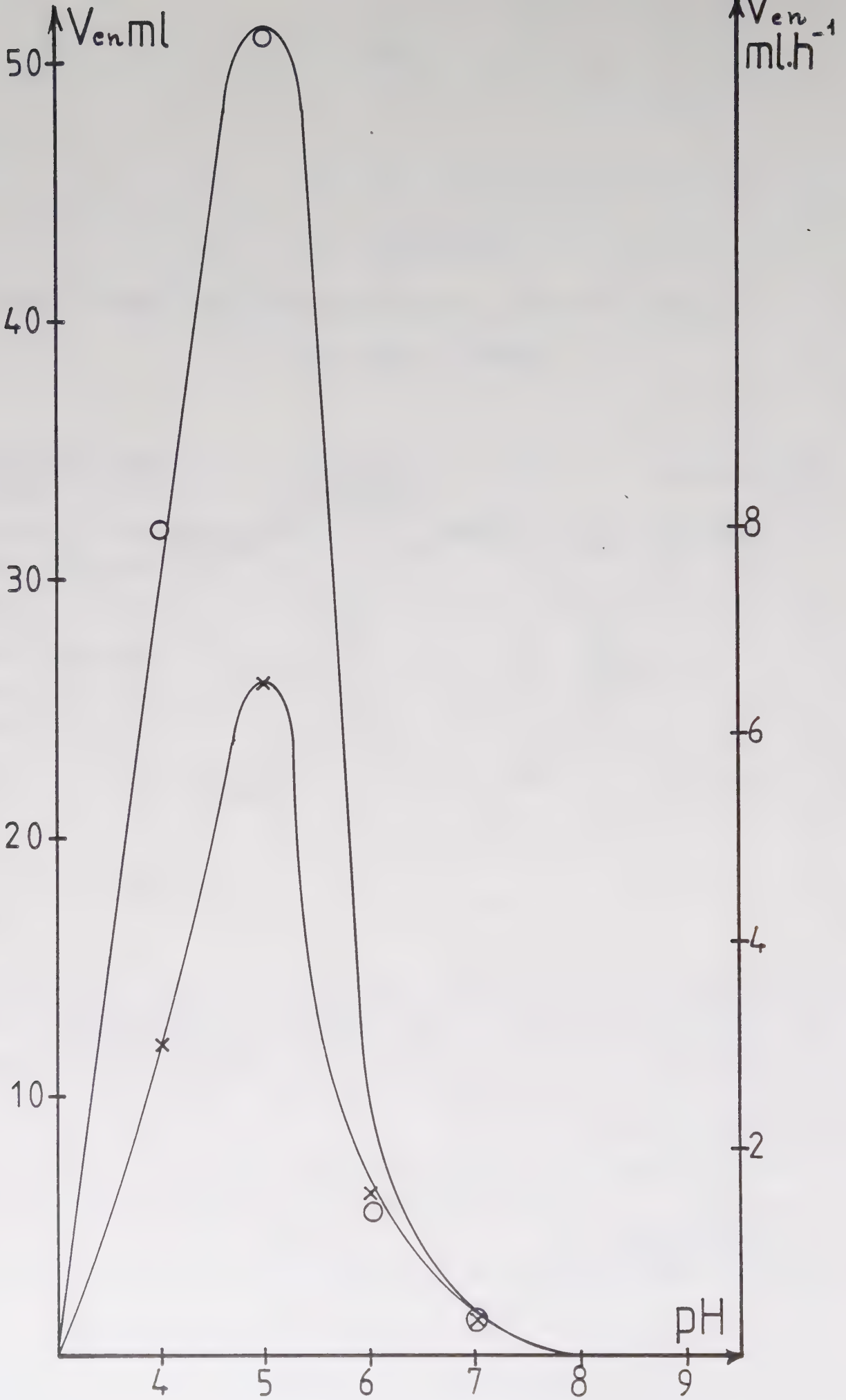


Figure 7 : Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal : effet du pH de la solution sur la vitesse de formation (v) et le rendement en hydrogène (V) (expériences n° 1 à 5, Tableau II).

Au cours de cette étude, nous examinerons l'effet de diverses modifications des conditions expérimentales sur les deux variables v et V. Dans un premier temps, nous étudierons l'effet du pH de la solution sur le fonctionnement du système modèle de photoréduction de l'eau.

II.3.3.1. Effet du pH

Le pH de la solution irradiée exerce une influence très forte sur le fonctionnement du système comme nous pouvons le voir en comparant les expériences 1 à 5 dans le Tableau II, cette influence se faisant sentir à la fois au niveau de la vitesse de formation et du volume d'hydrogène produit.

Nous étudierons donc successivement l'effet du pH de la solution sur ces deux paramètres v et V.

II.3.3.1.1. Effet du pH sur la vitesse de formation d'H_2

L'examen des vitesses de formation d'hydrogène obtenues quand le pH de la solution irradiée varie de pH = 4 à 8, fait apparaître l'existence d'un pH optimum situé à pH = 5 pour lequel la vitesse de dégagement est la plus élevée (8,5 $ml.h^{-1}$)(Tableau II, expérience n°2).L'effet est très marqué puisqu'à pH = 4 et pH = 6 les vitesses obtenues sont respectivement la moitié et le quart de la vitesse à pH = 5 (Tableau II, expériences n°1 et 3).

La courbe à optimum ainsi obtenue (figure 7) lorsqu'on étudie les vitesses de production d'H_2 en fonction du pH, peut résulter de la superposition de plusieurs phénomènes qui dépendent du pH mais dont les dépendances varient dans des sens opposés.

Un premier phénomène à considérer est la dépendance du potentiel d'oxydoréduction de la réaction (II.32) avec le pH, cette dépendance étant de la forme $E\ (pH) = E_o - 0{,}06\ pH$, soit $E(pH) = -\ 0{,}06\ pH$ puisque $E_o = 0v$ par définition. Nous voyons donc que plus le pH sera basique et plus le potentiel d'oxydoréduction de la réaction (II.32) sera négatif.

$$2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow H_2 \qquad (II.32)$$

Examinons maintenant le cas de l'espèce réductrice générée photochimiquement dans notre système et qui réalise la réaction de réduction de l'eau, c'est-à-dire le radical-cation $MV^{+\bullet}$. Le potentiel d'oxydoréduction du couple $MV^{2+}/MV^{+\bullet}$ a été mesuré par de nombreux auteurs : suivant [88b, 91] ce potentiel redox est égal à -0,446 v et est de plus indépendant du pH.

Nous voyons donc que plus le pH sera basique, plus la différence ΔE

entre les potentiels redox des deux couples ($MV^{2+}/MV^{+\bullet}$) et (H^+/H_2) sera faible et moins la réaction (II.30) sera thermodynamiquement favorisée.

$$MV^{+\bullet} + H^+ \xrightarrow{Pt} MV^{2+} + 1/2\ H_2 \qquad (II.30)$$

Il existera même un pH limite au delà duquel la réaction ne sera plus observable pour des raisons thermodynamiques* : c'est ce que nous trouvons expérimentalement puisqu'à pH = 8 (Tableau II, expérience n°5) aucun dégagement d'hydrogène n'est noté (E (H^+/H_2) à pH = 8 = - 0,48 v). Dans ces conditions le radical cation formé s'accumule en solution, ce qui est très facilement détectable par la coloration intense en bleue de la solution irradiée (λ_{max} du $MV^{+\bullet}$ = 605 nm [89]). Ce premier phénomène aura donc tendance à diminuer la vitesse de production d'hydrogène quand le pH de la solution irradiée augmentera.

Un deuxième phénomène à considérer est la variation en fonction du pH de l'aptitude à céder des électrons du donneur d'électrons, l'EDTA. Cette question a été très souvent abordée dans les nombreux travaux portant sur la photoréduction de colorants par l'EDTA.

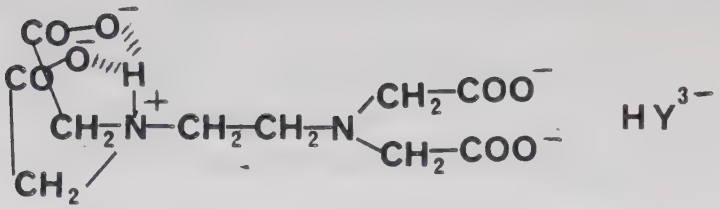
Dès 1957, Oster et Wotherspoon, en étudiant la photoréduction du bleu de methylène par l'EDTA [95], montrèrent l'influence du pH sur la vitesse de photoréduction du colorant, cette vitesse augmentant depuis les pH acides vers les pH basiques. Ils mirent en évidence que la courbe représentative de cette variation de vitesse de réduction avec le pH avait une forme similaire à la courbe de neutralisation de l'EDTA.

Dans leurs études sur la photoréduction de colorants thiaziniques par l'EDTA, Joussot-Dubien et Faure [56] montrèrent que seules les espèces ioniques du réducteur possédant un atome d'azote non protoné étaient réactives. Ces formes réactives, HY^{3-} et Y^{4-} représentées schématiquement ci-dessous (d'après [57 c]) deviennent de plus en plus prépondérantes quand le pH devient basique (réactions (II.33) et (II.34)), ce qui explique l'augmentation des vitesses de photoréduction avec l'accroissement du pH.

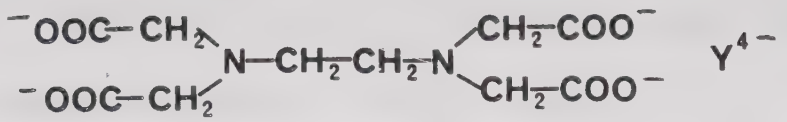
* Ce problème est traité en détail dans le Chapitre III, p 101.

$$H_2\,Y^{2-} \longrightarrow HY^{3-} + H^+ \quad p\,K = 6{,}16 \qquad (II.\underline{33})$$

$$HY^{3-} \longrightarrow Y^{4-} + H^+ \quad p\,K = 10{,}26 \qquad (II.\underline{34})$$



HY^{3-}



Y^{4-}

Plus récemment, Krasna a observé le même phénomène [96, 112] dans la photoréduction du méthyl viologène par l'EDTA catalysée par divers colorants dont $Ru(bipy)_3^{2+}$.

L'amélioration de la qualité de donneur d'électronsde l'EDTA quand le pH augmente, exerce une influence dans notre système au niveau de la vitesse de la réaction (II.28) qui sera d'autant plus rapide que le pH de la solution sera plus basique.

$$Ru(bipy)_3^{3+} + E\ D\ T\ A \xrightarrow{k_{ox}} Ru(bipy)_3^{2+} + E\ D\ T\ A^+ \qquad (II.\underline{28})$$

La réaction de réoxydation du radical-cation $MV^{+\bullet}$ par $Ru(bipy)_3^{3+}$ (réaction (II.27)) dont la vitesse est indépendante du pH (c.f. paragraphe II.3.2.2.2.), sera donc de moins en moins compétitive.

$$Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\bullet} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + MV^{2+} \qquad (II.\underline{27})$$

La quantité de radical-cation $MV^{+\bullet}$ "disponible" pour réagir sur l'eau sera donc plus importante. En conséquence la vitesse de production d'H_2 sera en principe plus grande.

La superposition des deux phénomènes décrits précédemment dont les dépendances en fonction du pH varient en sens opposés, explique assez bien l'existence d'un pH optimum pour lequel la vitesse de dégagement d'hydrogène est la

plus grande (figure 7).

II.3.3.1.2. Effet du pH sur le volume d'H_2 produit

L'effet très marqué du pH de la solution sur la vitesse de dégagement d'H_2 se retrouve dans les volumes d'hydrogène obtenus après que la réaction ait cessé spontanément (Tableau II, expérience 1 à 5).

Les courbes représentant les volumes d'H_2 en fonction du temps pour les pH = 4, 5, 6 et 7 sont regroupées dans les figures 8 et 9, cette présentation montrant mieux l'effet drastique du pH de la solution.

L'étude du volume total d'hydrogène obtenu en fonction du pH (figure 7) laisse apparaitre l'existence d'un pH optimum situé, comme pour les vitesses, à pH = 5.

Ce résultat est inattendu. En effet, les volumes d'hydrogène obtenus étant tous mesurés après que le dégagement ait cessé spontanément, nous pouvions à priori nous attendre à ce que ces volumes soient égaux, la différence résidant uniquement au niveau de la durée de l'expérience (cette différence reflétant les variations de vitesse de production d'hydrogène en fonction du pH).

Les volumes obtenus étant différents, nous devons nous interroger sur les phénomènes responsables de l'arrêt spontané du dégagement d'hydrogène.

La raison la plus simple à invoquer est la consommation totale du donneur d'électrons,ce qui aboutirait évidemment au blocage de la réaction.

Dans le cas le plus favorable (pH = 5; Tableau II, expérience n°2) le volume d'hydrogène obtenu (51 ml; $2{,}2.10^{-3}$ mole) est très loin du volume que l'on pouvait espérer recueillir si tout l'EDTA présent (6.10^{-3} mole) avait été consommé : 269 ml ($1{,}2.10^{-2}$ mole), l'EDTA fournissant quatre électrons par molécule (voir paragraphe II.3.3.2.1.). La production d'hydrogène dans nos expériences n'est donc pas limitée par la quantité de donneur d'électrons.

Une autre possibilité permettant d'expliquer l'arrêt spontanée de la production d'hydrogène est la destruction en cours d'irradiation d'un ou des composés que nous avions considérés précédemment comme des catalyseurs : $Ru(bipy)_3^{2+}$ methyl viologène et platine colloïdal. Nous avons, dans un premier temps, testé la stabilité de $Ru(bipy)_3^{2+}$ dans notre système modèle de photoréduction de l'eau.

La mesure de la densité optique à 452 nm (λ_{max} de $Ru(bipy)_3^{2+}$) de la solution correspondant à l'expérience n°2 du tableau II, avant irradiation (courbe A de la figure 10) et après l'arrêt du dégagement d'hydrogène (courbe B de la figure 10) montre qu'il reste environ 86% du complexe en fin de réaction. Ce résul-

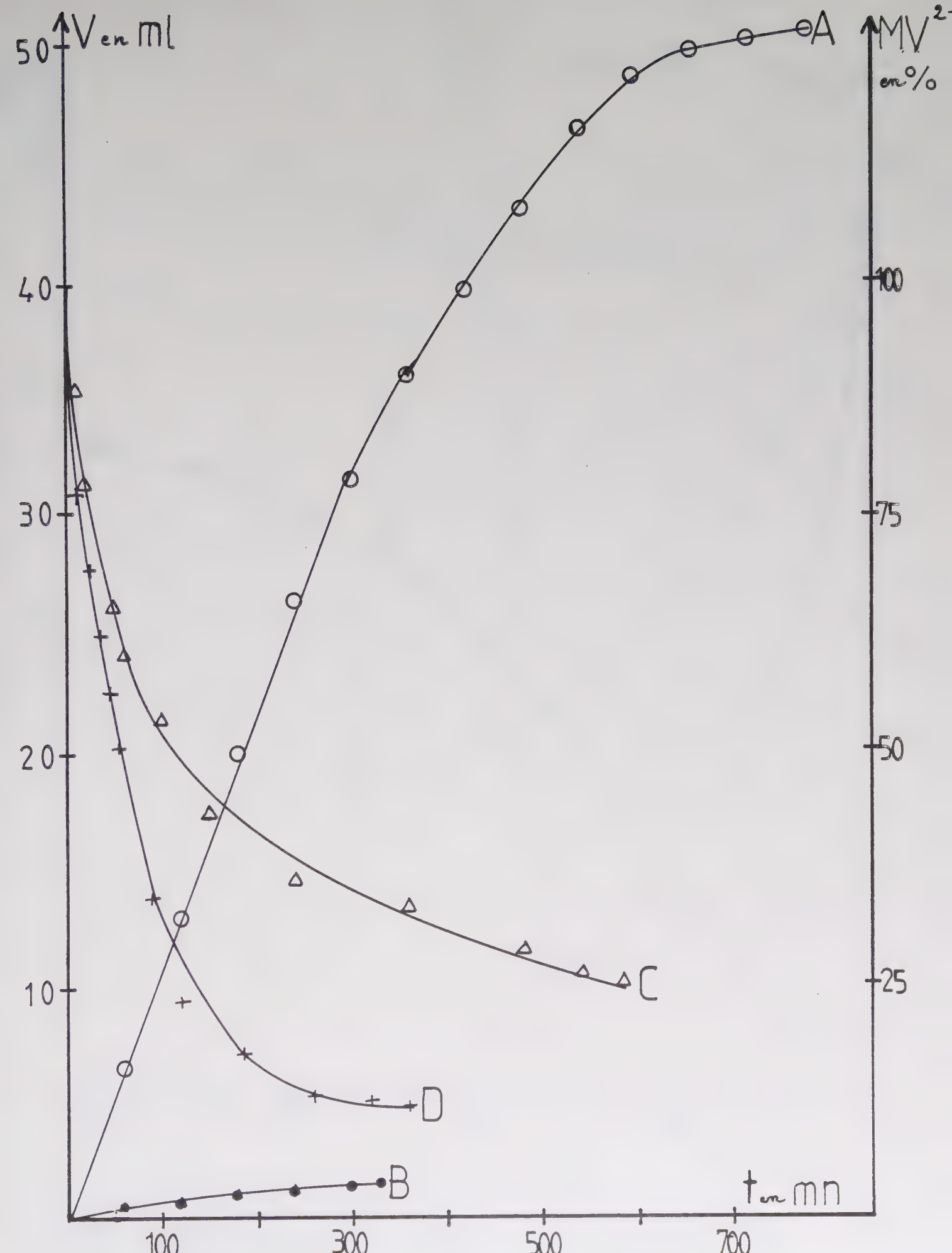


Figure 8 : Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal : effet du pH de la solution sur la production d'hydrogène et sur la cinétique de disparition du methyl viologène suivie par H.P.L.C. (Courbes A et B : productions d'H_2 à pH = 5 et pH = 7 (Tableau II, expériences n°2 et 4)) (Courbes C et D : cinétiques de disparition du methyl viologène à pH = 5 et pH = 7).

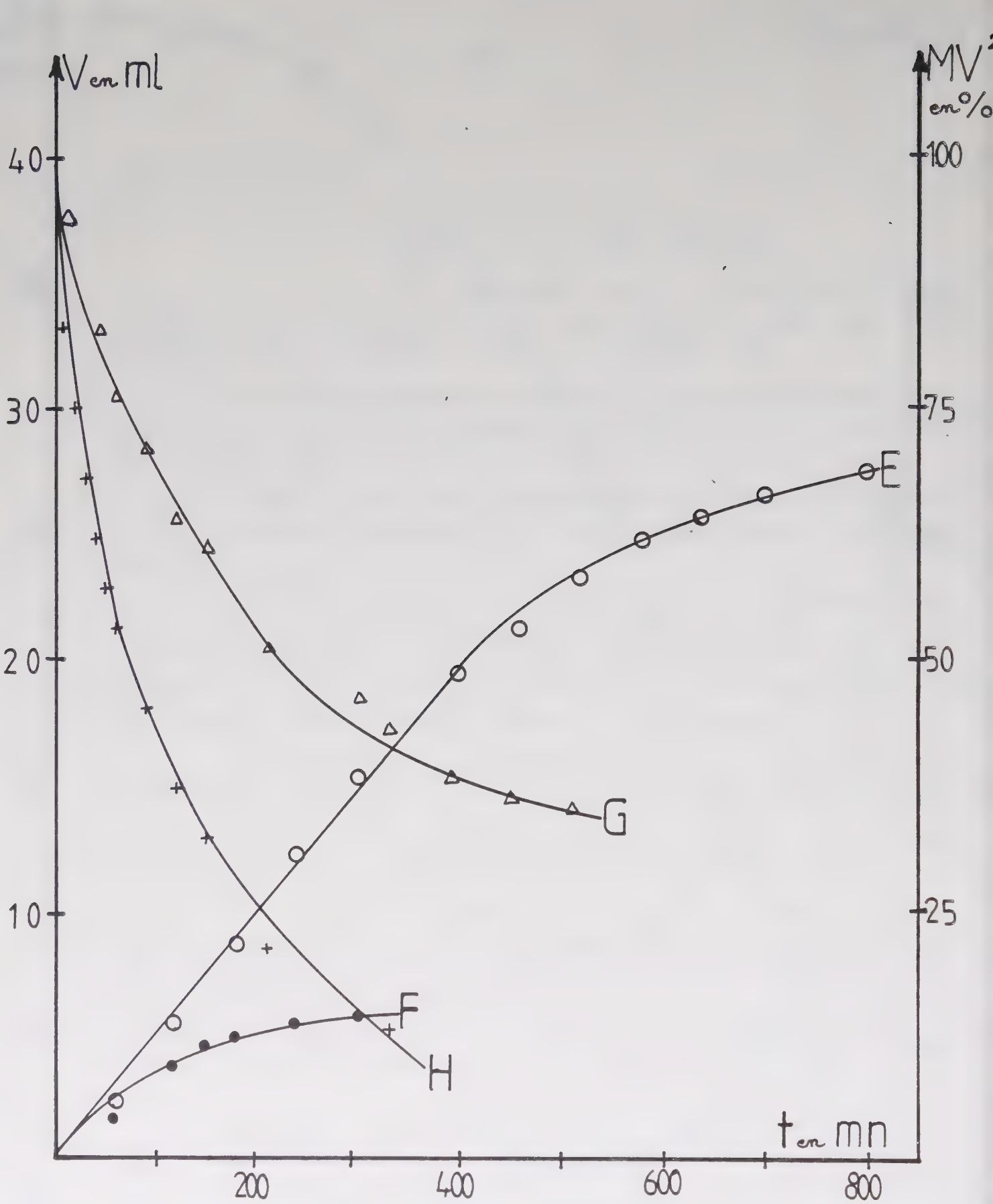


Figure 9 : Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal : effet du pH de la solution sur la production d'hydrogène et sur la cinétique de disparition du methyl viologène (Courbes E et F : productions d'H_2 à pH = 4 et pH = 6 (TableauII, expériences n° 1 et 3)) (Courbes G et H : cinétiques de disparition du methyl viologène à pH = 4 et pH = 6).

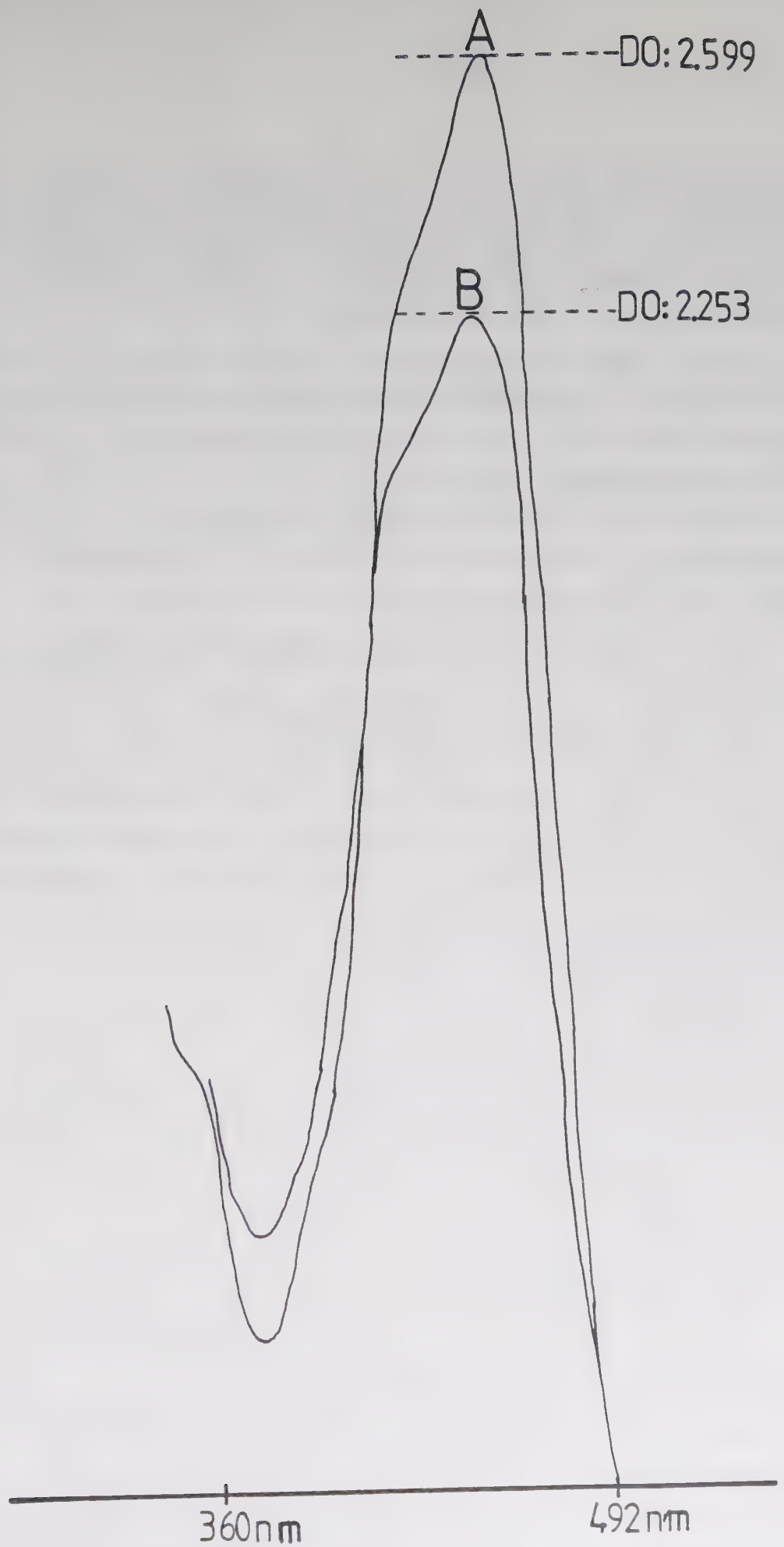


Figure 10 : Stabilité du complexe de ruthenium tris(bipyridine) dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal irradié en lumière visible. (Tableau III, expérience n°3) (Courbe A : spectre visible de la solution avant irradiation; courbe B : spectre visible de la solution après l'arrêt spontané de la production d'H_2).

tat confirme la stabilité de $Ru(bipy)_3^{2+}$ qui, contrairement à de nombreux autres complexes, ne subit pas sous irradiation de perte de ligand. La destruction du complexe $Ru(bipy)_3^{2+}$ étant très faible, ce facteur n'est donc pas responsable de l'arrêt de la production d'hydrogène.

Nous nous sommes intéressés alors à la stabilité du methyl viologène dans les conditions de l'irradiation. L'analyse directe de la concentration en methyl viologène présent dans la solution en cours d'irradiation n'est pas réalisable par une technique aussi simple que celle utilisée pour $Ru(bipy)_3^{2+}$, à cause du recouvrement dans l'ultra-violet des spectres d'absorption des deux espèces (methyl viologène : λ_{max} = 257 nm; $\varepsilon = 2.10^4\ M^{-1}.cm^{-1}$ [113]) ($Ru(bipy)_3^{2+}$: λ_{max} = 286 ; $\varepsilon = 7{,}67.10^4\ M^{-1}.cm^{-1}$ [65]).

Nous avons donc mis au point une technique d'analyse par chromatographie liquide haute pression (H P L C)[114] permettant de séparer le methyl viologène des autres constituants (voir partie expérimentale) et de le doser. L'analyse par H P L C d'échantillons ($\sim$ 10 µℓ) prélevés directement de la solution durant l'irradiation grâce à une microseringue, nous a permis de suivre au cours du temps l'évolution de la concentration en méthyl viologène. Les courbes représentatives de la variation en fonction du temps de la quantité de methyl viologène présent dans la solution irradiée sont présentées pour les expériences n°1 à 4 du Tableau II dans les figures 8 (pH = 5 courbe C; pH = 7 courbe D) et 9 (pH = 4 courbe G; pH = 6 courbe H).

Nous voyons que la quantité de methyl viologène présent dans la solution irradiée décroit fortement au cours du temps et que la production d'hydrogène cesse quand pratiquement la totalité du methyl viologène a été consommée, ceci pour tous les pH (figure 8 pH = 5 courbes A et C; pH = 7 courbes B et D) (figure 9 pH = 4 courbes E et G ; pH = 6 courbes F et H).

La destruction du relais d'électron semble donc être à l'origine de l'arrêt spontané de la production d'H_2.

L'étude des variations de concentration en methyl viologène au cours de l'irradiation pour des solutions de pH différents, montre que la vitesse de disparition de MV^{2+} dépend très fortement du pH. Cette vitesse de disparition du relais est d'autant plus rapide que le pH de la solution irradiée est plus élevé (figure 8 courbe C et D; figure 9 courbes G et H). Ce résultat explique donc pourquoi les volumes d' hydrogène obtenus quand la réaction a cessé spontanément sont fonction du pH des solutions et qu'ils sont d'autant plus faibles que le pH de la solution est plus élevé.

La destruction du methyl viologène apparait donc comme le facteur

limitant le rendement global de notre système modèle de photoréduction de l'eau. A ce point, il nous est impossible de préciser la nature de la (ou des) réaction(s) affectant le methyl viologène, mais nous pouvons dès à présent dire que l'efficacité de cette réaction de destruction dépend directement ou indirectement du pH du milieu.

II.3.3.2. Effet du donneur d'électrons

II.3.3.2.1. EDTA

Au cours de notre étude de l'effet du pH sur le fonctionnement du système modèle de photoréduction de l'eau nous avons déjà examiné certaines caractéristiques de l'EDTA , en particulier l'évolution de son aptitude à céder ses électrons en fonction du pH. Nous avons ainsi montré l'influence de ce facteur sur les vitesses de formation d'hydrogène observées aux différents pH étudiés.

Le pH optimum de fonctionnement de notre système modèle de photoréduction de l'eau étant situé à pH = 5, nous avons étudié à ce pH l'effet de la concentration en EDTA sur la vitesse de production et le volume total d'hydrogène dégagé après l'arrêt spontané de la réaction. Si nous examinons les expériences n°6 et 2 du Tableau II pour lesquelles les concentrations d'EDTA utilisées sont respectivement 0,02 M et 0,2 M, nous voyons que les vitesses de formation d'hydrogène ne varient pratiquement pas mais que les volumes d'hydrogène obtenus dans les deux réactions sont très différents (25 ml ($1{,}1.10^{-3}$ mole) dans l'expérience n°6; 51 ml ($2{,}2.10^{-3}$ mole) dans l'expérience n°2).

Nous avons vu, lors de l'étude de l'effet du pH sur le fonctionnement global du système (paragraphe II.3.3.1.) , que dans l'expérience n°2 du Tableau II le dégagement d'hydrogène s'arrêtait par manque de relais d'électron, le methyl viologène étant détruit en cours d'irradiation.

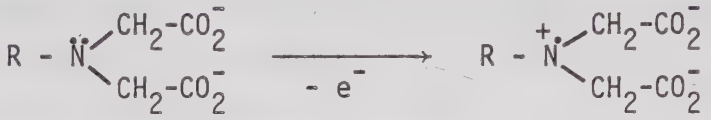
Dans le cas de l'expérience n°6 du Tableau II, si, comme précédemment, nous suivons au cours de l'irradiation, la quantité de methyl viologène présent dans la solution, nous constatons sa disparition progressive mais ici le dégagement d'hydrogène s'arrête avant la disparition totale du relais d'électron.

La seule différence entre les expériences n°2 et n°6 résidant dans la quantité d'EDTA présente à l'origine dans la solution irradiée, nous pouvons donc penser que la réaction n°6 s'est arrêtée quand tout l'EDTA a été consommé. Par cette expérience, dans laquelle l'EDTA est le facteur limitant, nous pouvons connaitre le nombre d'électrons fournis par molécule d'EDTA.

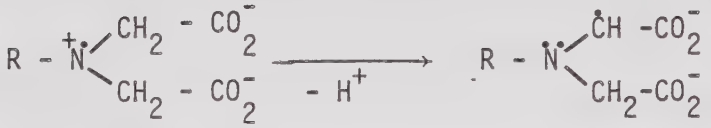
Le rapport entre la quantité d'hydrogène produit (multipliée par deux pour tenir compte du fait qu'il faut fournir deux électrons pour obtenir une

molécule d' hydrogène) et la quantité d'EDTA dans la solution irradiée, soit $2,2\ 10^{-3} : 6.10^{-4}$, étant égal à 3,7 , nous voyons que l'EDTA a fourni ici quatre électrons par molécule.

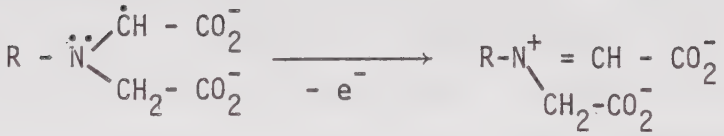
Par analogie avec les résultats de Enns et Burgess [99] sur l'oxydation photochimique de l'EDTA par la riboflavine, et en considérant le mécanisme proposé dans la désalkylation électrochimique des amines tertiaires [115], nous proposons la séquence de réactions suivante représentant l'oxydation de l'EDTA (l'oxydation d'une seule amine tertiaire est présentée) :



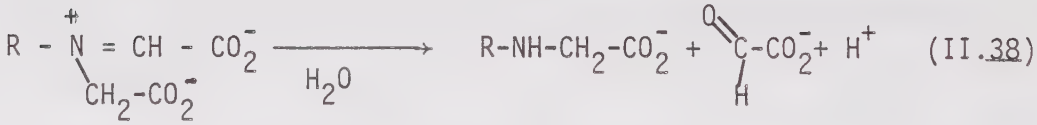
(II.35)



(II.36)



(II.37)



(II.38)

Si ce schéma d'oxydation est correct, la réaction globale réalisée dans le système modèle de photoréduction de l'eau est (réaction II.39) :

$$E\ D\ T\ A + 2H_2O \xrightarrow[\text{catalyseurs}]{h\nu} E\ D\ D\ A + 2\ CHO{-}CO_2H + 2\ H_2 \qquad (II.39)$$

(EDDA = acide ethylène diamine diacétique)

Il doit se former dans la solution irradiée une quantité d'acide glyoxylique égale à la quantité d'hydrogène dégagé. Dans la réaction n°6 (Tableau II), où l'EDTA est consommé entièrement, nous avons caractérisé (et analysé quantitativement) la présence d'acide glyoxylique en préparant un dérivé caractéristique de cet aldehyde, la 2,4 dinitrophenylhydrazone [99] (voir partie expérimentale). Le rendement en acide glyoxylique trouvé est de 75 à 80% par rapport à l'hydrogène dégagé ce qui montre la validité du schéma réactionnel proposé.

Un autre schéma réactionnel a cependant été proposé par Goodspeed, Scott et Burr [100] pour l'oxydation de l'EDTA par le bleu de methylène, les produits majeurs présentés comme résultant de cette oxydation étant l'aldehyde formique et du gaz carbonique. Une lecture attentive de cet article, en particulier du tableau IV, p.1151, contredit cependant le schéma des auteurs. En effet, dans ce tableau apparaissent deux rubriques appelées "CH_2O" et "Bound formyl" (sans précision sur la nature de ce produit). Si nous notons les quantités de produits formés pour une micromole de bleu de methylène réduit, nous lisons : "CH_2O" : 0,12 micromole, et "Bound formyl" : 0,37 micromole. Il se forme donc plus de "Bound formyl" que d' aldehyde formique pourtant présenté comme le produit majeur de la dégradation de l'EDTA ! (Enns a montré par une technique polarographique que l'aldehyde non identifié dans cette réaction était l'acide glyoxylique [99]).

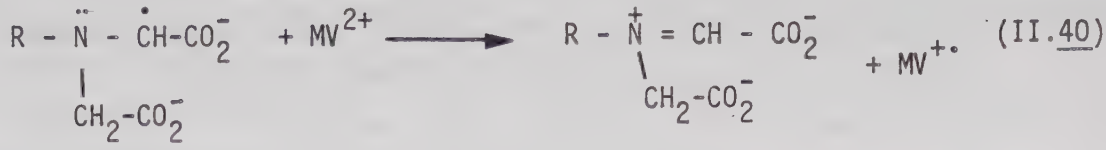
S 'il apparait inexact de présenter le gaz carbonique et l'aldehyde formique comme les produits majeurs de la photo-oxydation de l'EDTA (résultats repris sans discussion par Krasna [98,112] puis par Johansen [116, 104]), nous avons cependant noté la présence de gaz carbonique dans nos réactions d'irradiations sans cependant le doser (voir partie expérimentale).

Nous n'avons pas identifié le dérivé aminé provenant de l'oxydation de l'EDTA , que nous supposons être l'EDDA. Cependant nous avons vérifié, en réalisant l'irradiation d'une solution similaire à celle de l'expérience n°6 (Tableau II) mais dans laquelle nous avons remplacé l'EDTA par l'EDDA, que ce composé n'est pas un donneur d'électrons dans nos conditions expérimentales. En effet, aucun dégagement d'hydrogène n'a été observé.

Le schéma d'oxydation de l'EDTA que nous avons proposé, s'il apparait comme correct, pose cependant quelques questions.

Si la première réaction (réaction (II.35)) impliquant la perte d'un électron par l'EDTA peut facilement être interprétée comme résultant de l'oxydation de l'EDTA par $Ru(bipy)_3^{3+}$ (réaction II.28) , expèce oxydante formée après le transfert d'électrons de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ vers le methyl viologène (réaction (II.26)), il faut pourtant préciser le devenir du deuxième électron "perdu" dans la réaction (II.37).

Les radicaux comme ceux impliqués dans la réaction (II.37) , formés par une réaction de déprotonation dépendante du pH (réaction II.36) sont des réducteurs puissants [117] qui pourront, par exemple, être utilisés dans une deuxième étape non photochimique de réduction du methyl viologène (réaction II.40).



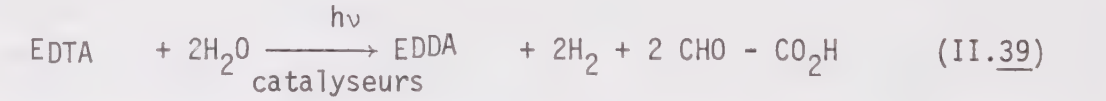
(II.40)

L'existence de ces deux étapes successives (réactions(II.36) et (II.40)) pourrait expliquer les résultats obtenus en spectroscopie par éclair laser sur le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA (voir paragraphe II.3.2.2.3).

Nous avions en effet noté que dans ce système, la cinétique de disparition du radical-cation $MV^{+\cdot}$ formé par photolyse éclair, n'était pas la même suivant le pH de la solution.A pH = 7 par exemple,l'apparition du $MV^{+\cdot}$ résultant de l'étape photochimique était suivie d'une apparition secondaire lente non photochimique. Cette deuxième production non photochimique de $MV^{+\cdot}$, observable à pH = 7 et 8 et non à pH = 5, peut être maintenant reliée à l'existence d'espèces réductrices (réaction (II.40), obtenues dans une étape dépendante du pH (réaction(II.36)).

Ce phénomène n'est d'ailleurs pas propre à l'EDTA . La formation, après une étape de déprotonation, de radicaux très réducteurs comparables à ceux impliqués dans la réaction (II.40), a été décrite dans le cas de la triethylamine [86] et de la triethanolamine [108, 118].

L'étude des produits d'oxydation de l'EDTA a donc permis de préciser la réaction globale réalisée dans notre système modèle de photoréduction de l'eau (réaction (II.39)).



(II.39)

L'établissement de cette réaction est important si nous voulons évaluer la quantité d'énergie stockée dans ce système. En effet, dans ces conditions, la simple connaissance des chaleurs de combustion de tous les réactants et produits de la réaction permettra d'estimer l'énergie stockée (cette question sera abordée dans la conclusion).

II.3.3.2.2. Triethanolamine

Nous avons été amenés dans quelques expériences à utiliser la triethanolamine à la place de l'EDTA comme donneur d'électrons dans le but de comparer notre système modèle de photoréduction de l'eau à celui proposé parallèlement par Kalyanasundaram, Kiwi et Grätzel [108]. Nous avons repris le système proposé par ces auteurs, composé de $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/Triethanolamine/PtO_2, et avons réalisé une irradiation à pH = 7 (expérience n°9 du Tableau II). La méthode de mesure des volumes d'hydrogène utilisée dans nos expériences (burette automatique, voir partie expérimentale) ne parait pas assez sensible pour détecter le dégagement d'hydrogène vu par Kalyanasundaram et coll. [108].

La comparaison des expériences n°4, 9 et 10 du Tableau II montre que l'EDTA est un meilleur donneur d'électrons que la triethanolamine puisqu'avec l'EDTA un dégagement faible d' hydrogène est mesuré alors que dans les mêmes conditions avec la triethanolamine rien n'est noté. De plus, la triethanolamine ne pouvant servir de donneur d'électrons qu'aux pH proches de son pKa [108], qui est situé à 7,9 , la gamme de pH utilisable est donc très restreinte comparée à celle de l'EDTA ($pH \geq 4$).

Ces différents inconvénients ont d'ailleurs conduit les chercheurs du groupe suisse à abandonner la triethanolamine et à la remplacer par l'EDTA ainsi que nous l'avions antérieurement préconisé [53].

II.3.3.3. Effet de la concentration en platine colloïdal

L'étude de l'effet de la concentration en platine colloïdal sur la production d'hydrogène (caractérisée par la vitesse de formation et le volume total obtenu après que la réaction ait stoppé spontanément) a été réalisée au pH de fonctionnement optimum (pH = 5) que nous avons mis en évidence dans les paragraphes précédents.

Nous avons réalisé l'irradiation de solutions contenant, dans 30 ml de tampon pH = 5, 6.10^{-6} mole de $Ru(bipy)_3^{2+}$, $1,5.10^{-5}$ mole de methyl viologène , 6.10^{-3} mole d'EDTA et des quantités variables de platine colloïdal, l'irradiation étant poursuivie jusqu'à l'arrêt du dégagement d'hydrogène. Les variations de concentration en methyl viologène en cours d'irradiation ont été suivies comme

TABLEAU III

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal A : effet de la concentration en platine colloïdal A [a)b)]

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en m moles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,2	3,6	0,62	40
2	0,5	4,4	1,2	80
3	0,7	4,5	1,35	90
4	1	4,6	1,2	80
5	1,5	2,8	0,9	60
6	2	1,8	0,18	12
7	4	1,4	0,08	5

a) Concentrations pour 30 ml de tampon pH = 5 : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; MV^{2+} : $1,5.10^{-5}$ mole; EDTA : 6.10^{-3} moles. Solution dégazée avant irradiation.

b) Platine colloïdal A : Platine colloïdal stabilisé par l'alcool polyvinylique et réduit par l'hydrogène.

précédemment en analysant par HPLC des échantillons prélevés en cours d'irradiation à l'aide d'une microseringue.

Les vitesses de formation et les volumes d'hydrogène obtenus pour sept concentrations différentes de platine colloïdal sont regroupés dans le Tableau III.

Les vitesses de formation d'hydrogène varient considérablement avec la quantité de platine colloïdal présent dans la solution irradiée (figure 11).

Pour des quantités croissantes de platine colloïdal, la vitesse de production d'hydrogène augmente, passe par un maximum puis redescend pour les fortes concentrations de catalyseur. Il existe donc une zone de concentration en platine colloïdal pour laquelle la vitesse de formation d'hydrogène est la plus élevée (Tableau III, expériences n°2, 3 et 4).

Ce comportement est en contradiction avec ce qu'on aurait pu prévoir. En effet, le type de variation attendu dans ce genre d'étude est une augmentation linéaire de la vitesse pour des concentrations croissantes de catalyseur jusqu'à une concentration de saturation au delà de laquelle la vitesse n'évolue plus, le plateau observé indiquant une limitation par d'autres réactions que celles mettant en jeu le catalyseur.

Si nous nous intéressons maintenant aux volumes d'hydrogène produits dans ces mêmes expériences (Tableau III), nous notons une variation également très prononcée du rendement en hydrogène en fonction de la concentration en platine colloïdal présent dans la solution irradiée. Le volume total d'hydrogène produit après l'arrêt spontané de la réaction augmente progressivement pour des concentrations croissantes de platine colloïdal jusqu'à un maximum (expérience n° 3 Tableau III), puis diminue pour des quantités supérieures de catalyseur.

Les variations de la vitesse de formation et du rendement en hydrogène avec celles de la concentration en platine colloïdal dans la solution irradiée ont donc un comportement strictement parallèle, la vitesse et le rendement les plus élevés étant obtenus pour la même concentration en platine colloïdal (Tableau III, expérience n°3).

Examinons maintenant les courbes représentant la variation de la quantité de methyl viologène présent dans la solution en fonction du temps d'irradiation pour les expériences n°1 à 7 du Tableau III (figures 12 et 13).

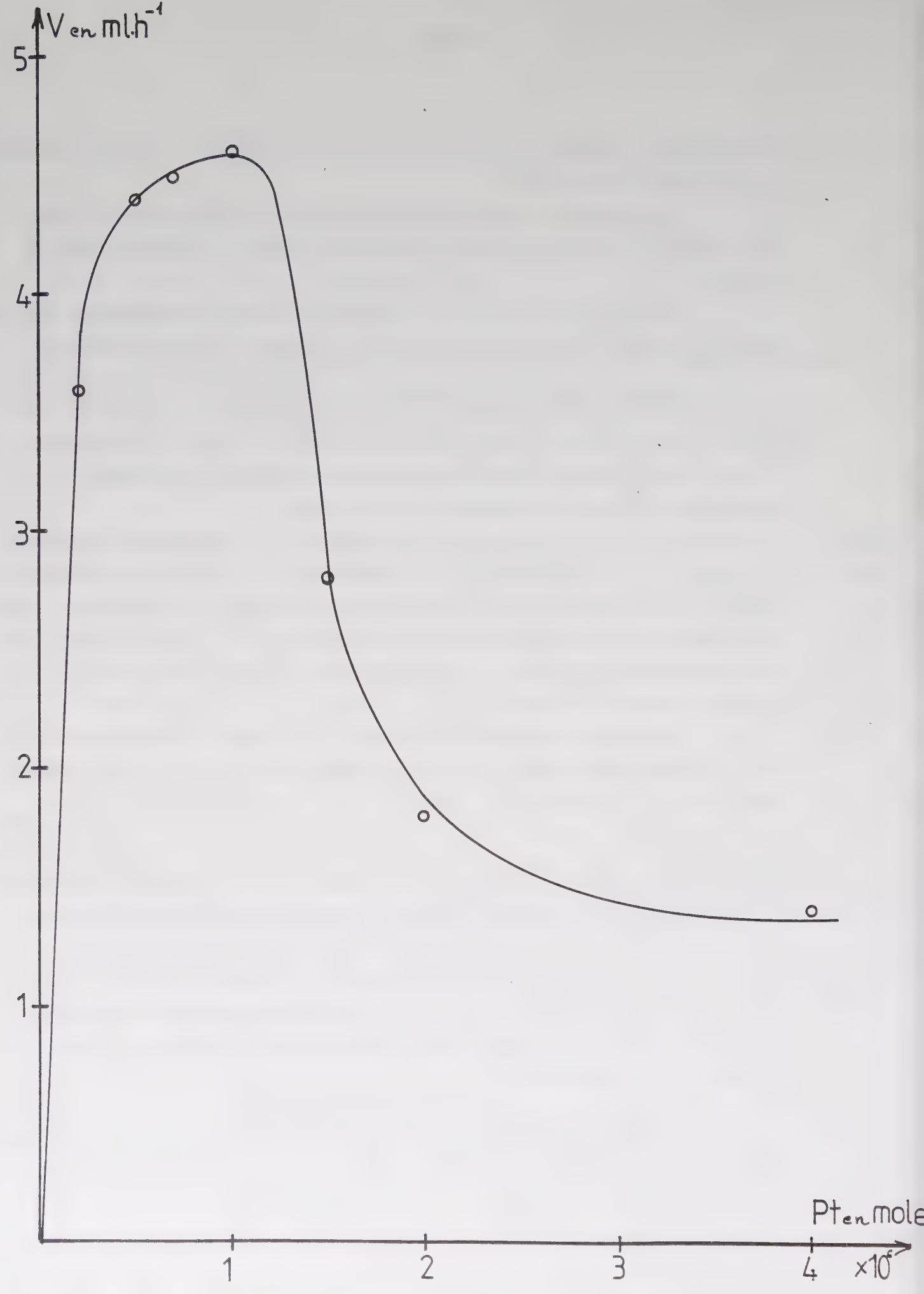


Figure 11 : Effet de la concentration en platine colloïdal sur la vitesse de formation d'H_2 (Tableau III, expériences n°1 à 7).

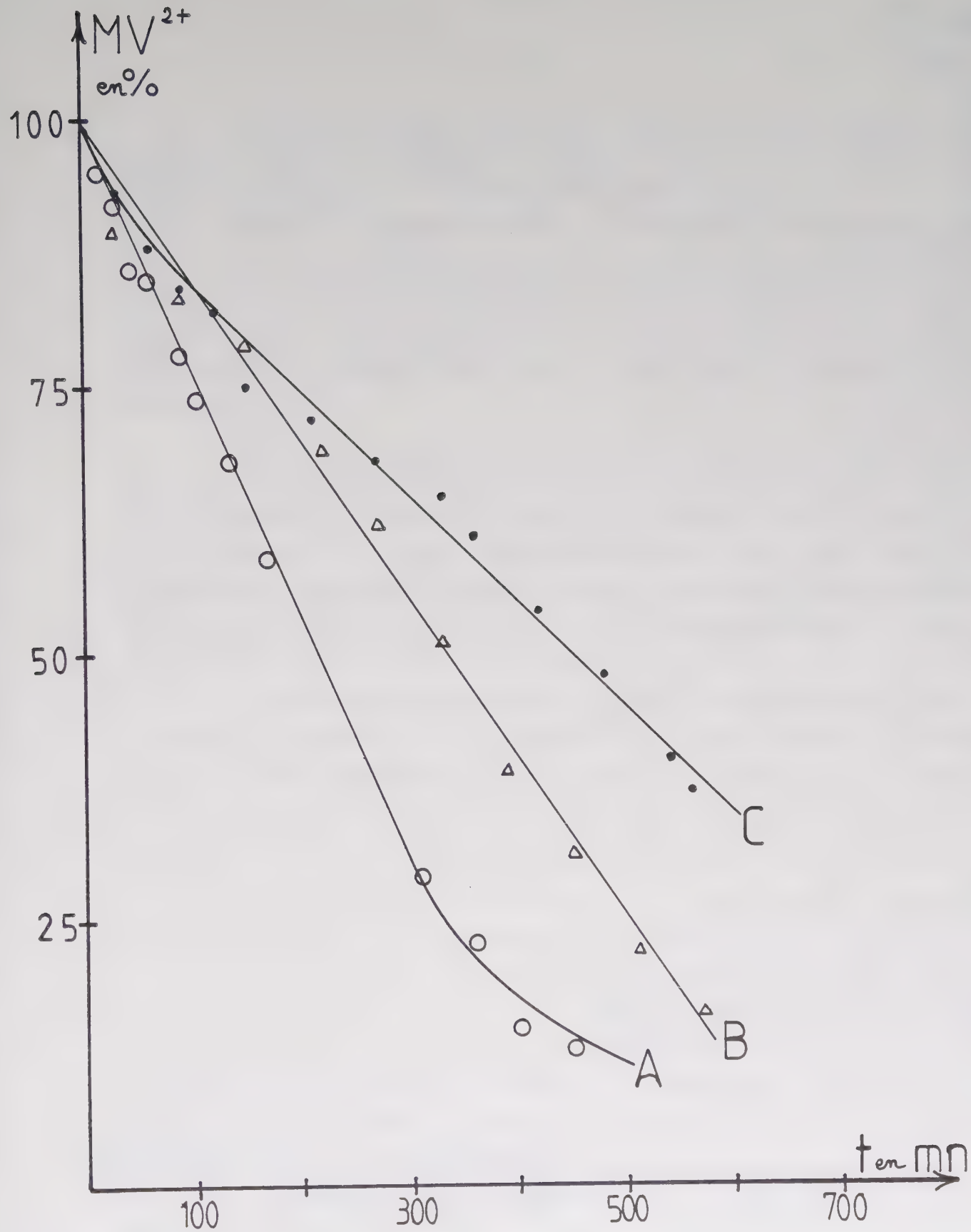


Figure 12 : Effet de la concentration en platine colloïdal sur la cinétique de disparition du methyl viologène suivie par H.P.L.C. (Tableau III, expériences n° 1 à 3) (Courbe A : 2.10^{-7} mole; courbe B : 5.10^{-7} mole ; courbe C : 7.10^{-7} mole).

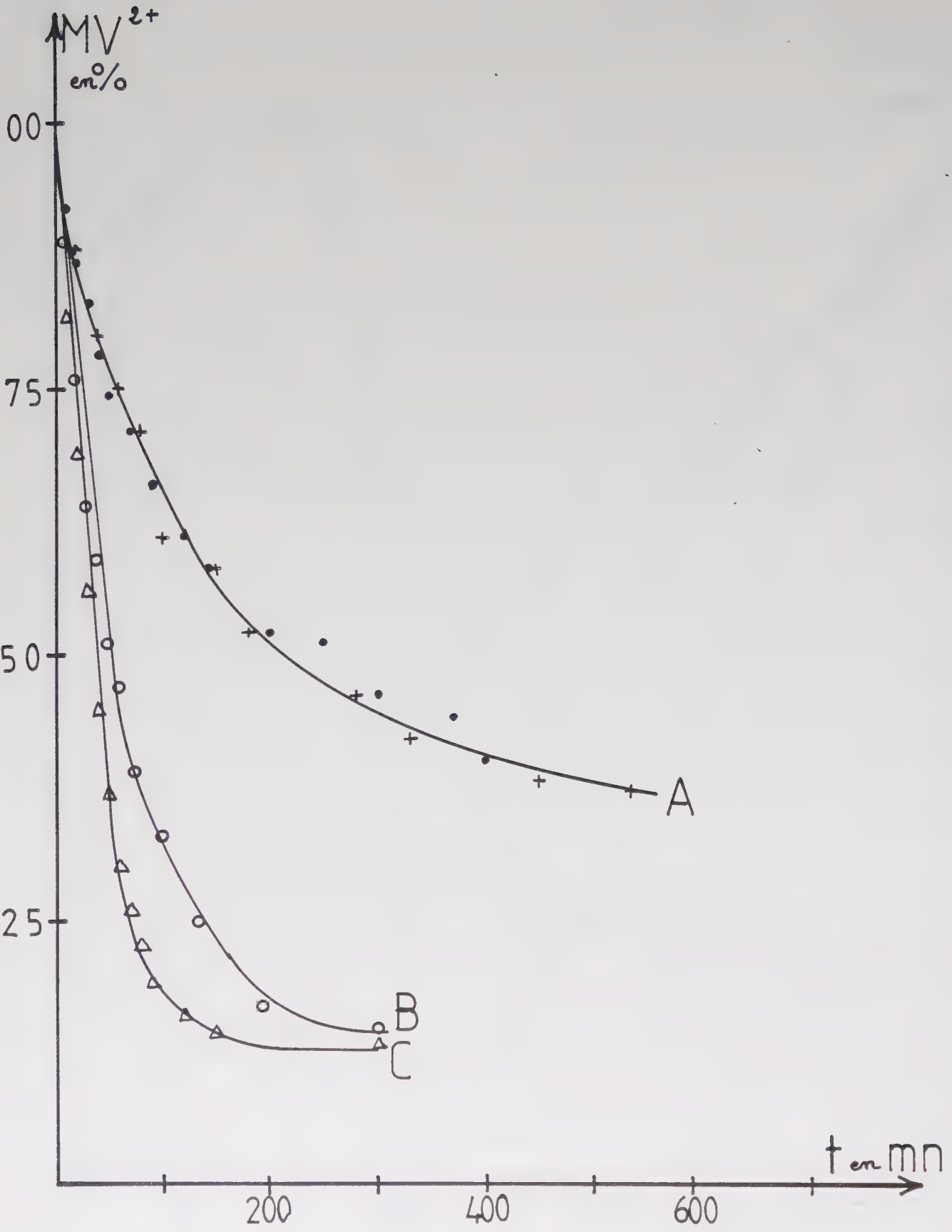


Figure 13 : Effet de la concentration en platine colloïdal sur la cinétique de disparition du methyl viologène suivie par H.P.L.C. (Tableau III, expériences n° 4 à 7) (Courbe A : 10^{-6} mole; courbe B : 2.10^{-6} mole; courbe C : 4.10^{-6} mole).

Le methyl viologène, comme nous l'avons déjà montré, disparait progressivement au cours de l'irradiation. Cependant cette étude nous apporte un renseignement supplémentaire : la vitesse de destruction du methyl viologène est également fonction de la concentration en platine colloïdal.

Pour des quantités croissantes de platine colloïdal, la vitesse de disparition du methyl viologène commence par se ralentir (courbes A,B et C de la figure 12) puis, passé une concentration critique correspondant à l'optimum de fonctionnement du système, elle devient de plus en plus rapide (courbes A, B et C de la figure 13).

Le nombre de cycles catalytiques réalisé par le methyl viologène est donc fonction de la concentration en platine colloïdal de la solution irradiée. Dans la figure 14 est présentée la variation du "turnover" pour le methyl viologène* en fonction de la quantité de platine colloïdal. Nous voyons qu'un simple ajustement de la quantité de catalyseur permet d'accroitre le turnover du methyl viologène de 5 à 90, ce qui correspond à 180 cycles catalytiques, le methyl viologène réagissant par un processus monoélectronique*.

Les variations observées de la vitesse de formation et du volume d'hydrogène en fonction de la concentration en platine colloïdal résultent donc de la destruction plus ou moins rapide du methyl viologène qui est elle-même dépendante de cette concentration en platine. Ce résultat original n'ayant été observé par aucun des nombreux auteurs travaillant sur des systèmes faisant intervenir le methyl viologène et le platine colloïdal [98,102, 103,112,116,118 à 129], nous avons vérifié que le phénomène n'était pas un cas particulier résultant des conditions de nos expériences (Tableau III).

Nous avons donc réalisé le même genre d'étude en modifiant la concentration initiale en methyl viologène ainsi que la "qualité" du platine colloïdal utilisé (voir chapitre III). Les résultats obtenus sont regroupés dans les Tableaux IV, V et VI et dans la figure 15. Le comportement observé dans ces expériences est rigoureusement le même que précédemment. Il semble donc probable que ces observations ont une portée générale (**).

Le point faible de notre système modèle de photoréduction de l'eau limitant son efficacité est donc la destruction du relais d'électron, le methyl viologène. Pour tenter de minimiser ou d'empêcher cette destruction, il est évidemment indispensable de connaitre la nature exacte de la réaction affectant le methyl viologène.

---

* pour une définition du turnover et de la relation entre cycles catalytiques et turnover, voirparagraphe II.3.1.

** Tous nos résultats ont été récemment confirmés par une équipe australienne (voir paragraphe II.3.4.2)[131,104].

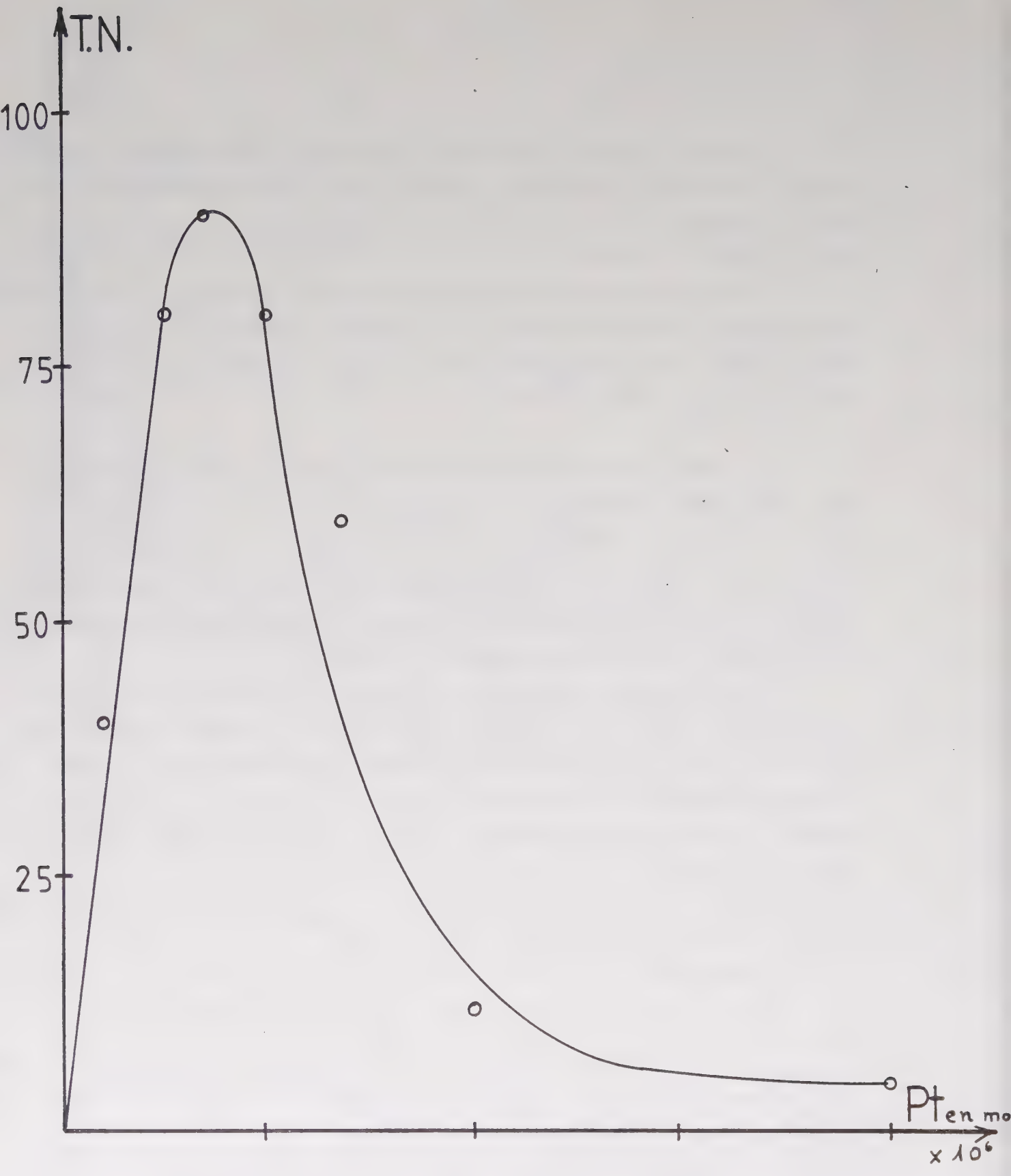


Figure 14 : Effet de la concentration en platine colloïdal sur le turnover du methyl viologène (Tableau III, expériences n° 1 à 7).

TABLEAU IV

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/$ Pt colloïdal A : Effet de la concentration en platine colloïdal A[a) b)]

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en m moles)	Turnover du MV^{2+}
1	1,4	5,9	1,86	60
2	2	6,8	2	70
3	4	3,6	0,38	12

a) Concentration pour 30 ml de tampon pH = 5 : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; MV^{2+} : 3.10^{-5} mole ; EDTA : 6.10^{-3} mole. Solution dégazée avant irradiation.

b) voir note b) du Tableau III.

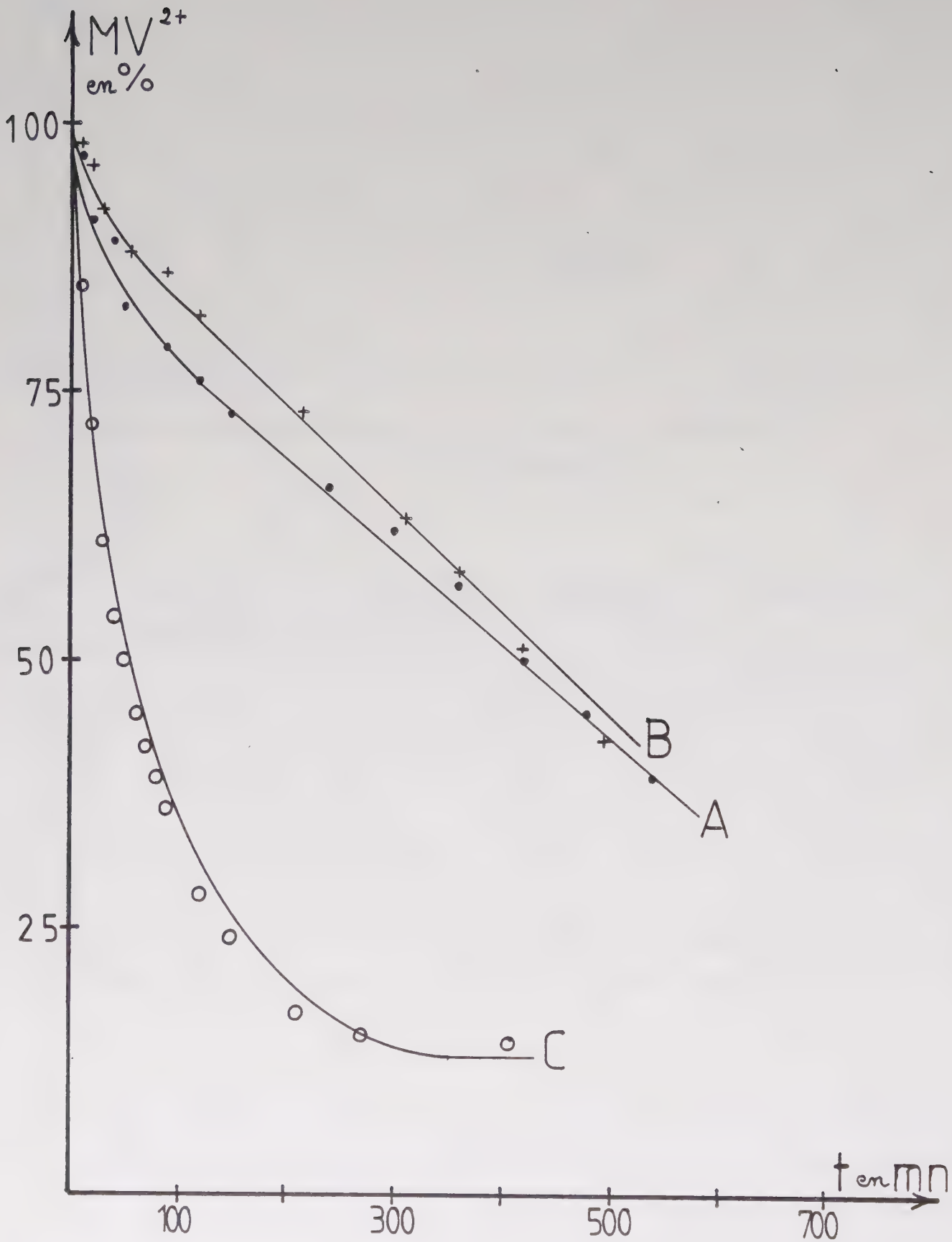


Figure 15 : Effet de la concentration en platine colloïdal sur la cinétique de disparition du methyl viologène suivie par H.P.L.C. (Tableau IV, expériences n° 1 à 3) (Courbe A : $1{,}4.10^{-6}$ mole; courbe B : 2.10^{-6} mole; courbe C : 4.10^{-6} mole).

TABLEAU V

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal C.1 : Effets des concentrations en methyl viologène et en platine colloïdal C.1[a)]

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en m moles)	Turnover du MV^{2+}
1 A[b)]	0,2	1,2	0,22	29
2 A	o,3	2,3	0,53	71
3 A	0,36	2,3	0,54	72
1 B[c)]	0,4	4,7	1,11	74
2 B	0,6	5,2	1,73	115
3 B	0,8	4,8	1,55	104
1 C[d)]	1	5,4	1,46	65
2 C	1,2	5,3	1,84	81
3 C	1,6	4,3	1,59	70
4 C	2	4,2	1,22	54

a) Platine colloïdal C.1 : platine réduit par Na BH_4 et stabilisé par le polyethylène glycol.

b) Concentrations pour 30 ml de tampon pH = 5 : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; MV^{2+} : $7,5.10^{-6}$ mole ; EDTA : 6.10^{-3} mole . Solution dégazée avant irradiation.

c) mêmes conditions que b) avec MV^{2+} : $1,5.10^{-5}$ mole

d) mêmes conditions que b) avec MV^{2+} : $2,25.10^{-5}$ mole.

TABLEAU VI

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal C.1 : effets des concentrations en methyl viologène et en platine colloïdal C.1[a)]

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	volume d'H_2 formé (en m moles)	Turnover du MV^{2+}
1 A[b)]	1,2	6,4	2,06	69
2 A	1,6	6,3	2,34	78
3 A	2	5,8	2	67
1 B[c)]	1,8	6,5	2,28	50
2 B	2,2	6,7	2,25	50
3 B	2,6	5,1	2,28	50
1 C[d)]	2	6,3	2,11	35
2 C	2,4	6,8	2,42	40
3 C	2,6	6,4	2,64	44
4 C	2,8	5,4	2,52	42

a) voir note a) du Tableau V

b) Concentrations pour 30 ml de tampon pH = 5 : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; MV^{2+} : 3.10^{-5} mole; EDTA : 6.10^{-3} mole. Solution dégazée avant irradiation.

c) mêmes conditions que b) avec MV^{2+} : $4,5.10^{-5}$ mole

d) mêmes conditions que b) avec MV^{2+} : 6.10^{-5} mole

Quelques considérations générales sur l'environnement dans lequel se déroule la réaction de destruction du méthyl viologène et la prise en compte des renseignements déjà obtenus au cours des premières études, nous ont conduits à proposer un mécanisme de dégradation dont nous avons tenté de démontrer la véracité.

II.3.4. Identification de la réaction de destruction du methyl viologène

Au cours des expériences d'irradiation décrites précédemment et dans lesquelles nous avons mis en évidence la destruction du methyl viologène, nous avons pu recueillir quelques renseignements sur cette réaction affectant le relais d'électron. Nous avons vu en particulier que la vitesse de disparition du methyl viologène était largement influencée par la quantité de platine colloïdal présent dans la solution (figures 12 et 13).

Si nous rapprochons cette observation des résultats obtenus par Rampino et Nord [93], qui ont montré que le platine colloïdal, est avant tout un catalyseur d'hydrogénation très efficace, et si nous rappelons que la finalité de notre système est la production d'hydrogène, une hypothèse logique s'impose : la réaction de destruction du methyl viologène est une hydrogénation soit du methyl viologène lui-même, soit d'une espèce formée transitoirement.

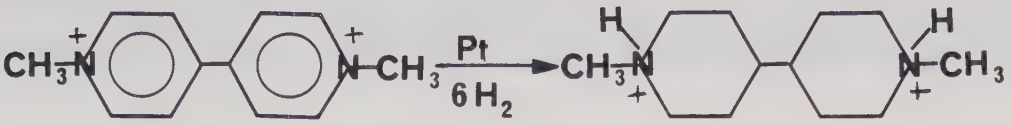
A l'aide de quelques expériences simples nous avons donc tenté de confirmer cette hypothèse.

II.3.4.1. Hydrogénation catalytique du methyl viologène

A l'aide de quelques expériences non photochimiques, utilisant des conditions expérimentales moins complexes que dans les réactions d'irradiations, nous avons tenté de confirmer l'existence de la réaction parasite d'hydrogénation dont nous avons postulé l'existence.

Nous avons, dans un premier temps, placé sous hydrogène, à pression atmosphérique, dans un appareil à hydrogéner permettant de mesurer le volume d'hydrogène absorbée, une solution de tampon pH = 7 (30 ml) contenant $6,9.10^{-4}$ mole de methyl viologène. Dès l'injection, dans cette solution, de platine colloïdal (10^{-5}mole), l'absorption d'hydrogène débute et se poursuit durant vingt quatre heures. A ce moment, le volume d'hydrogène consommé est de l'ordre de 85 ml ($3,8.10^{-3}$ mole), ce qui correspond à six moles d'hydrogène par mole de methyl viologène.

Le produit formé isolé, dont le dichlorhydrate est identique au dichlorhydrate de N,N'-dimethyl -bipipéridinium-4,4' préparé par un chemin réactionnel indépendant [130] (voir partie expérimentale), est donc bien le composé totalement hydrogéné. La réaction globale est donc (réaction II.41) :



(II.41)

Le platine colloïdal n'est pas le seul catalyseur efficace dans cette hydrogénation. Dans les mêmes conditions que précédemment, avec PtO_2 comme catalyseur (5.10^{-5} mole), la réaction d'hydrogénation à pression atmosphérique est achevée en quatre heures, le volume d'hydrogène absorbé correspondant également à la stoechiométrie : 6 moles d'H_2 par mole de méthyl viologène (la réaction d'hydrogénation du methyl viologène réalisée sous pression (4 atmosphères) avec PtO_2 comme catalyseur et conduisant au composé totalement hydrogéné avait été décrite par Phillips et Mentha [130]).

Les premières expériences établissant l'existence de la réaction d'hydrogénation (à pression atmosphérique) du methyl viologène catalysée par le platine colloïdal étant réalisées, nous avons dans une deuxième étape étudié l'effet du pH de la solution sur la vitesse d'hydrogénation.

Une solution de méthyl viologène (10^{-4} mole de MV^{2+} dans 100 ml de tampon pH = 5 ou 7) a été placée sous hydrogène (à pression atmosphérique) et nous avons suivi par H.P.L.C., comme décrit précédemment, l'évolution en fonction du temps de la quantité de methyl viologène présent dans la solution.

En l'absence de catalyseur, aucune évolution n'est notée. Par contre, dès l'introduction du platine colloïdal (4.10^{-6} mole), la destruction du methyl viologen débute, comme indiqué sur la figure 16. Cette disparition est, comme dans le cas des expériences photochimiques, plus rapide à pH = 7 qu'à pH = 5 (figure 16, courbe A : pH = 5; courbe B : pH = 7).

Dans la réaction réalisée à pH = 7, l'introduction du platine colloïdal dans la solution se traduit par une coloration en bleu de cette solution, cette couleur étant caractéristique du radical-cation $MV^{+\bullet}$ (λ_{max} : 600 nm [89]). Le platine colloïdal catalyse donc l'équilibre (réaction II.42) :

$$MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \xrightleftharpoons{Pt} MV^{+\bullet} + H^+ \qquad (II.42)$$

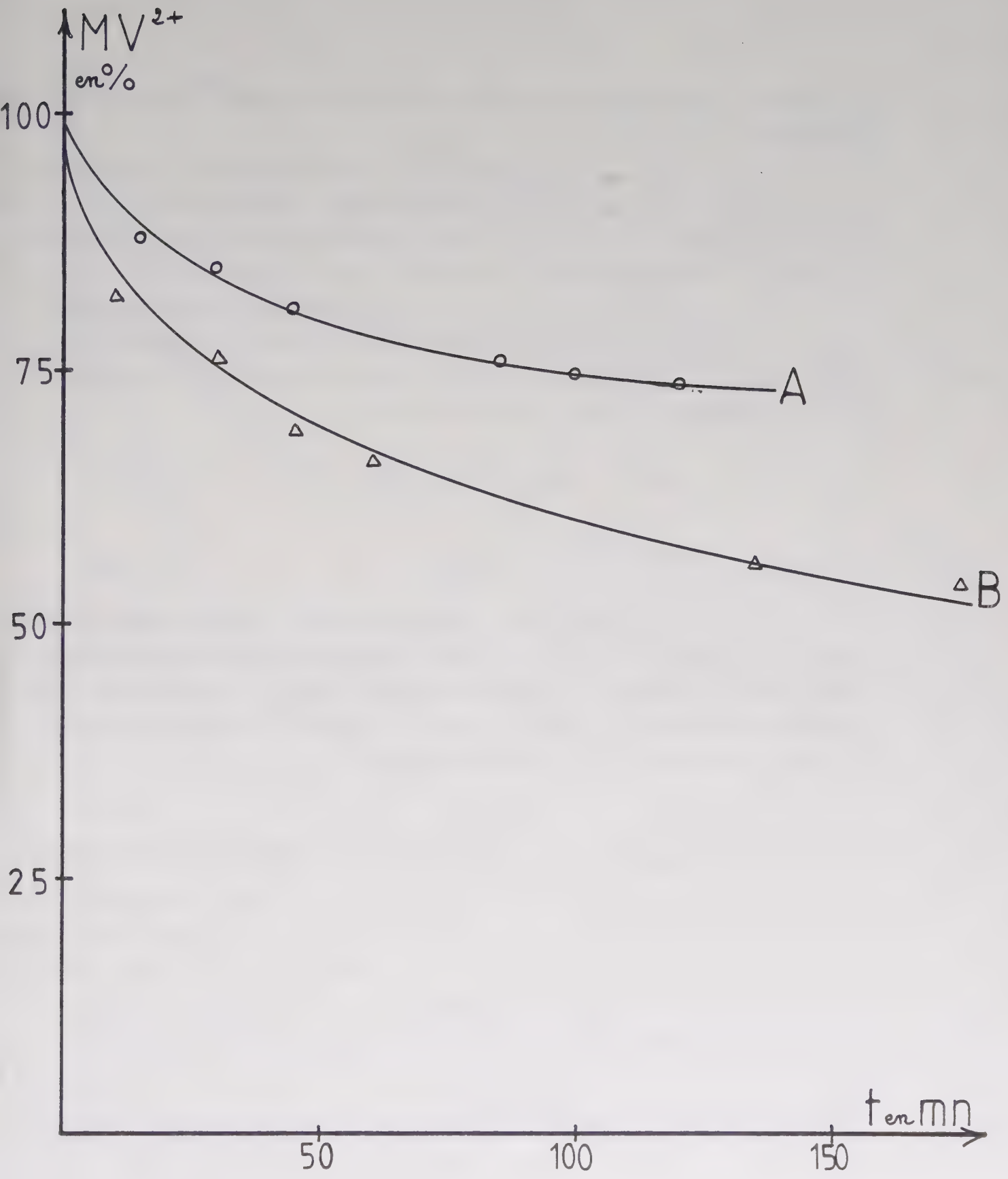


Figure 16 : Effet du pH de la solution sur la vitesse d'hydrogénation du methyl viologène (MV^{2+} : 10^{-4} mole, Pt colloïdal : 4.10^{-6} mole dans 100 ml de tampon) (Courbe A : pH = 5; courbe B : pH = 7).

(Cet équilibre avait été vu dès 1934 par Green et Stickland [92] en présence d'une hydrogénase).

Cet équilibre qui est dépendant du pH sera déplacé vers la droite pour les pH basiques. Dans les réactions d'hydrogénation réalisées à pH = 5 et pH = 7, le methyl viologène est pour une part sous forme de radical-cation, la concentration de $MV^{+\bullet}$ à l'équilibre étant plus élevée à pH = 7 qu'à pH = 5.

Une explication simple permettant d'interpréter les différences de vitesse d'hydrogénation en fonction du pH, est de postuler un mécanisme dans lequel l'espèce hydrogénée est le radical cation et non le methyl viologène. Dans ces conditions la suite de réaction serait :

$$MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \underset{\leftarrow}{\xrightarrow{Pt}} MV^{+\bullet} + H^+ \qquad (II.42)$$

$$MV^{+\bullet} \xrightarrow[6\ H_2]{Pt} MV \text{ réduit} \qquad (II.43)$$

La vérification de cette hypothèse nécessite la mise en oeuvre d'une technique expérimentale capable de générer le radical-cation par un mécanisme indépendant de l'équilibre (II.42). Nous avons eu recours à une technique électrochimique permettant la réduction du methyl viologène en son radical-cation qui dans ces conditions peut s'accumuler même à pH = 5.

II.3.4.2. Hydrogénation du radical-cation $MV^{\bullet+}$ préparé électrochimiquement

Les réactions de réduction électrochimique du methyl viologène en son radical-cation ont été réalisées sur électrode de mercure, sous atmosphère d'hydrogène, dans une cellule d'électrolyse à trois compartiments (voir partie expérimentale). Une solution de methyl viologène (10^{-4} mole) dans 100 ml de tampon pH = 5 ou 7 est électrolysée, sous atmosphère d'hydrogène, à un potentiel de - 0,70 V (par rapport à une électrode au calomel) pendant trois heures. Le radical-cation s'accumule dans la solution aussi bien à pH = 5 qu'à pH = 7 (coloration en bleu foncé de la solution), le methyl viologène étant pratiquement entièrement réduit à ce moment (le courant d'électrolyse est proche de zéro).

Comme pour les autres expériences, la quantité de méthyl viologène présent dans la solution est suivie en fonction du temps par HPLC. En l'absence de platine colloïdal, le methyl viologène est stable. Par contre, après l'intro-

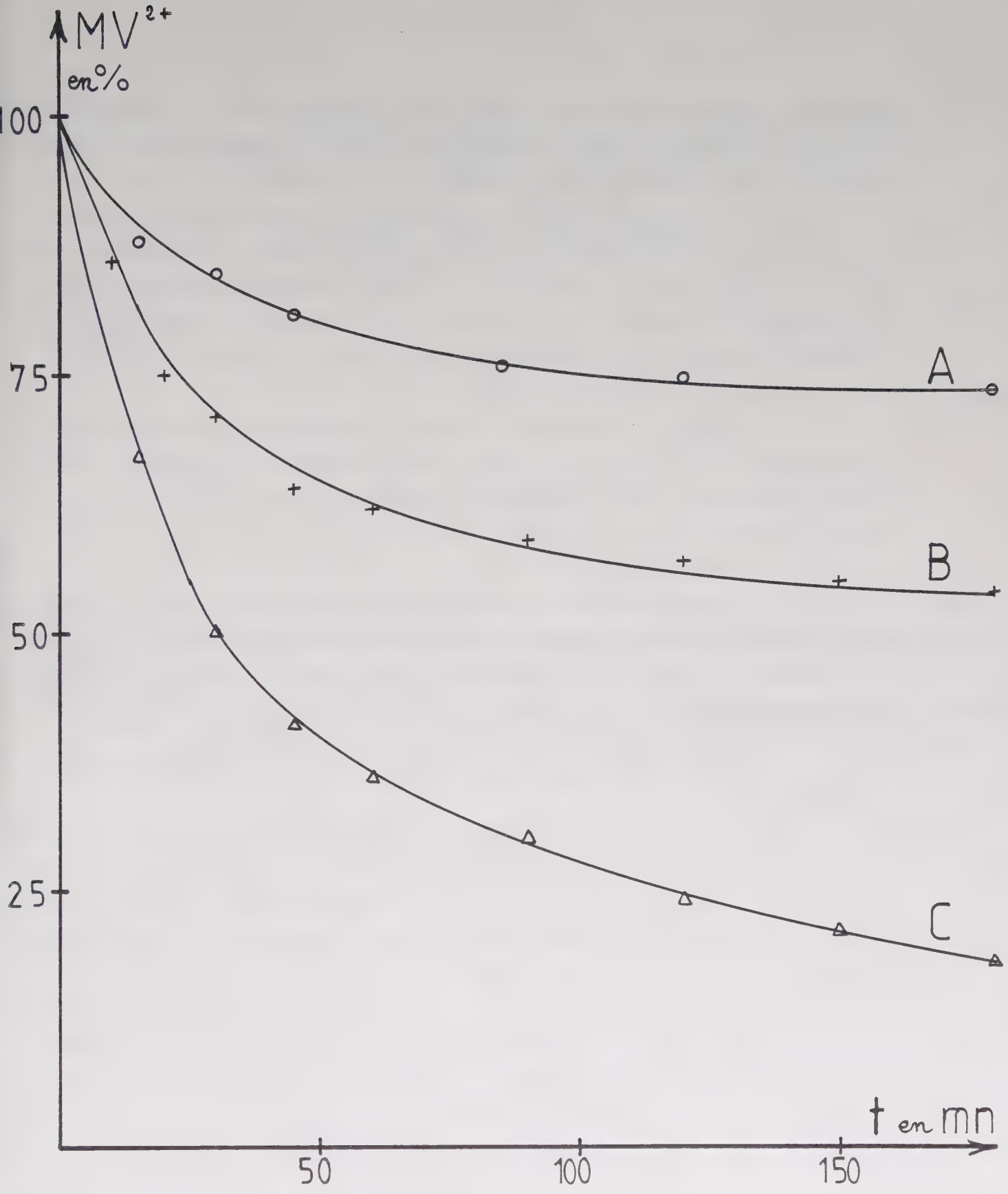


Figure 17 : Effet du pH de la solution sur la vitesse d'hydrogénation du radical-cation $MV^{+\cdot}$ formé électrochimiquement (MV^{2+} : 10^{-4} mole, Pt colloïdal : 4.10^{-6} mole dans 100 ml de tampon) (Courbe B : pH = 5; courbe C : pH = 7) (la courbe A est identique à la courbe A de la figure 16).

duction de platine colloïdal dans cette solution contenant $MV^{+\bullet}$, une décroissance très rapide du methyl viologène est observée (figure 17, courbes B et C), cette disparition étant, comme trouvé précédemment, plus rapide à pH = 7 qu'à pH = 5.

Dans cette même figure 17, comparons maintenant les courbes A et B. La courbe A présente l'évolution en fonction du temps du methyl viologène dans une réaction d'hydrogénation classique à pH = 5, sans électrochimie (cette courbe est identique à la courbe A de la figure 16), et la courbe B la même évolution du méthyl viologène avec le temps mais avec production électrochimique de $MV^{+\bullet}$ avant introduction du platine colloïdal.

La vitesse de disparition du methyl viologène est plus rapide quand la concentration initiale de radical-cation est plus importante (courbe B) ce qui tend à prouver que l'espèce subissant l'hydrogénation est effectivement le radical-cation $MV^{+\bullet}$ (un raisonnement similaire peut être fait pour pH = 7 en comparant la courbe B de la figure 16 avec la courbe C de la figure 17).

Les quelques expériences décrites dans ce paragraphe nous ont permis de montrer que dans des conditions comparables aux conditions rencontrées dans les réactions d'irradiation (présence simultanée d'H_2 et de platine colloïdal) et avec des constantes de temps très similaires pour les deux types de réaction (durée de l'irradiation : douze heures; durée des hydrogénations : quelques heures), le methyl viologène était totalement hydrogéné en absorbant six moles d'hydrogène .

Nous avons également montré l'existence d'effets de pH dans les réaction d'hydrogénation identiques à ceux rencontrés dans les irradiations et facilement explicables en supposant que l'espace effectivement hydrogénée est le radical-cation $MV^{+\bullet}$, hypothèse que nous avons vérifiée en réalisant l'hydrogénation du radical-cation formé électrochimiquement.

Les quelques faits rappelés ci-dessus permettent donc d'affirmer que, dans notre système modèle de photoréduction de l'eau, la disparition du methyl viologène est due à l'hydrogénation, catalysée par le platine colloïdal, du radical cation $MV^{+\bullet}$ formé transitoirement.

Remarque

Les différents résultats présentés ici ont été retrouvés très récemment par des chercheurs australiens [104] qui ont donc confirmé toutes nos expériences. La contribution originale de leur travail dans la compréhension du mécanisme de dégradation du methyl viologène est la mise en évidence d'un produit formé transitoirement, le chlorure, hydrochlorure de N-methyl (N'-methyl pipéridinyl-4') pyridinium (II.44).

Ce composé, en présence de platine colloïdal et d'hydrogène évolue vers le dihydrochlorure de N,N'-diméthyl bipiperidinium -4,4' (II.41).

(II.44)

II.4. Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre ont donc porté sur la mise au point et sur l'étude du fonctionnement d'un système modèle de photoréduction de l'eau fonctionnant en lumière visible.

Le système est composé de $Ru(bipy)_3^{2+}$, espèce absorbant le rayonnement lumineux, de methyl viologène comme relais d'électron, d'EDTA comme source d'électrons et de platine colloïdal comme catalyseur redox.

L'étude de ce système en spectroscopie par éclair laser nous a permis de connaitre les différentes étapes du mécanisme global conduisant à la production d'hydrogène.

Ce mécanisme est composé d'une étape photochimique primaire (réaction (II.31)), conduisant à la formation de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$, suivie de plusieurs étapes (réactions (II.26) (II.28) (II.30)) que nous rappelons ci-dessous :

$$Ru(bipy)_3^{2+} \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{h\nu}} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad (II.31)$$

$$Ru(bipy)_2^{2+*} + MV^{2+} \longrightarrow Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\cdot} \qquad (II.26)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + EDTA \longrightarrow Ru(bipy)_3^{2+} + EDTA^{+} \qquad (II.28)$$

$$MV^{+\cdot} + H^{+} \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{Pt}} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (II.30)$$

La caractérisation des produits de dégradation résultant de l'oxydation de l' EDTA nous a conduit à l'établissement de la réaction globale (réaction (II.39)) réalisée dans notre système, qui est :

$$EDTA^{--} + 2H_2O \xrightarrow[Pt]{h\nu} EDDA^{--} + 2\,CHO - CO_2H + 2H_2 \qquad (II.39)$$

L'étude des conditions expérimentales (pH, concentration des constituants), sur la production d'hydrogène a abouti à la mise en évidence :

- (i) , d'un pH optimum de fonctionnement situé à pH = 5, où la vitesse de formation et le volume d'hydrogène produit sont aussi optimaux.
- (ii), du facteur limitant les rendements catalytiques de notre système. Nous avons en effet montré que dans les conditions de l'irradiation, le methyl viologène subissait une réaction d'hydrogénation totale catalysée par le platine colloïdal.

Le platine colloïdal catalyse donc deux réactions, l'une favorable, conduisant à la production d'hydrogène (équilibre (II.42)), l'autre défavorable, aboutissant à l'hydrogénation irréversible du méthyl viologène (réaction (II.43))

$$MV^{+\bullet} + H^+ \underset{}{\overset{Pt}{\rightleftharpoons}} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (II.42)$$

$$MV^{2+} \xrightarrow[6\ H_2]{Pt} MV_{\text{hydrogéné}} \qquad (II.43)$$

Nous avons ainsi montré qu'en contrôlant la concentration en platine colloïdal de la solution irradiée nous pouvions accroître considérablement le turnover du methyl viologène (figure 14) et qu'il existait une concentration optimale en platine colloïdal, ce phénomène reflétant l'existence des deux réactions antagonistes décrites précédemment.

Une des conséquences importantes de l'existence de ce phénomène est la nécessité de reconstruire la courbe d'optimisation en fonction de la concentration en platine colloïdal pour toutes modifications du système (concentrations des différents constituants, pH, nouveaux composants, ...). Par exemple, dans le Tableau VII, sont reportés les résultats d'expériences réalisées à pH = 5 sur le système modèle, mais sans dégazage avant irradiation.

L'efficacité du système non dégazé est très inférieure à celle du système dégazé comme nous pouvons le voir si nous comparons les Tableaux III et VII. Ce mauvais fonctionnement en présence d'oxygène est vraisemblablement la

TABLEAU VII

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/ Pt colloïdal A non dégazé [a)]

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	vitesse de formation $d'H_2$ (en $ml.h^{-1}$)	volume $d'H_2$ formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,2	1,2	0,2	13
2	0,6	1,35	0,39	26
3	0,8	1,2	0,25	16

a) Concentrations pour 30 ml de tampon pH = 5 : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole;

MV^{2+} : $1,5.10^{-5}$ mole ; EDTA : 6.10^{-3} mole. Solution non dégazée avant irradiation.

conséquence de réactions défavorables successives :

- (i) la réaction du radical-cation $MV^{+\cdot}$ formé photochimiquement avec l'oxygène qui conduit au methyl viologène et à l'anion superoxyde $O_2^{-\cdot}$ (réaction II.44) (132, 133), cet anion superoxyde ayant été détecté par R.P.E. après piégeage (132)

$$MV^{+\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_1} MV^{2+} + O_2^{-\cdot} \qquad (II.44)$$

La constante de vitesse de cette réaction a été mesurée : $k_1 = 8.10^8\ M^{-1}.s^{-1}$ (133)

- (ii) la réduction de l'anion superoxyde en peroxyde par une deuxième molécule de radical-cation aboutissant à la production d'eau oxygénée (réaction (II.45)) (134, 135, 58).

$$MV^{+\cdot} + O_2^{-\cdot} \xrightarrow[2H^+]{k_2} MV^{2+} + H_2O_2 \qquad (II.45)$$

La constante de vitesse de cette réaction a été mesurée : $k_2 = 9{,}2.10^8\ M^{-1}.s^{-1}$ (133)

- (iii) l'oxydation du methyl viologène par l'eau oxygénée formée (58) ou directement par l'anion superoxyde $O_2^{-\cdot}$ (*).

Même si, à cause de ces réactions, l'efficacité du système non dégazé est faible, nous voyons qu'un simple ajustement de la concentration en platine colloïdal permet de doubler le turnover du methyl viologène (Tableau VII).

Les renseignements recueillis au cours de notre étude appronfondie suggèrent de manière évidente quelques lignes directrices à suivre pour tenter d'améliorer les points faibles du modèle.

Un premier sujet d'étude concerne le catalyseur d'oxydo-réduction employé dans notre système. Nous avons vu en effet que le platine colloïdal catalyse deux réactions antagonistes, l'une, favorable, qui conduit à la production d'hydrogène, l'autre défavorable, qui est l'hydrogénation irréversible du relais d'électron. La mise au point de catalyseurs redox plus spécifiques favorisant la réaction de production d'hydrogène permettrait d'améliorer fortement la stabilité à long terme du système et donc d'atteindre des turnovers élevés pour tous les composants catalytiques et en particulier pour le methyl viologène.

Le deuxième point faible de notre système est le relais d'électron puisqu'il subit une hydrogénation qui le détruit. Le remplacement du methyl viologène par un composé appartenant aussi à la famille largement explorée des viologènes (87)

(*) E.J. NANNI, C.T. ANGELIS, J. DICKSON, D.T. SAWYER, J. Amer. Chem. Soc., 103 , (1981) 4268.

mais moins sensible à l'hydrogénation est donc une deuxième approche pour tenter d'améliorer le fonctionnement du système.

Les modifications structurales chez les composés appartenant à la famille des viologènes se traduisent généralement par une modification de leurs potentiels d'oxydoréduction [87]. Nous pourrons donc choisir des relais d'électrons de potentiels redox variés, ce qui permettra plusieurs études. Nous pourrons dans une premier temps tester les modèles cinétiques proposés pour les réactions de transfert d'électrons [135, 136]. Ces modèles cinétiques prédisent un certain type de relation entre la constante de vitesse de la réaction de désactivation par transfert d'électrons, k_q, et le ΔG de cette réaction. Pour notre système, la réaction étudiée sera (réaction II.44) :

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + PQ^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + PQ^{+\bullet} \qquad (II.44)$$

pour laquelle nous étudierons k_q en fonction du potentiel redox de l'accepteur d'électron PQ^{2+}.

Cette étude, réalisée au niveau de l'étape primaire de la séquence de réactions conduisant à la production d'hydrogène, sera ensuite poursuivie au niveau global. Il est en effet intéressant d'étudier l'effet du potentiel d'oxydo-réduction du relais d'électron sur la production d'hydrogène (vitesse de formation et rendement en hydrogène) et d'essayer d'établir une corrélation simple entre vitesse de formation d'hydrogène et potentiel d'oxydo-réduction du relais.

De plus, l'étude de nouveaux relais d'électrons, realisée parallèlement à l'étude de nouveaux catalyseurs redox, a comme perspective l'élaboration de couples relais d'électron-catalyseur redox permettant un fonctionnement optimum de notre système modèle de photoréduction de l'eau.

C H A P I T R E III

ETUDE DE SYSTEMES MODIFIES

L'étude du fonctionnement du système modèle de photoréduction de l'eau, composé de $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/Pt$ colloïdal, nous a permis de mettre en évidence son principal point faible qui est la destruction irréversible du relais d'électron , le methyl viologène. Celui-ci subit une réaction d'hydrogénation totale catalysée par le platine colloïdal.

Nous avons montré que le platine colloïdal catalyse deux réactions antagonistes, l'une, favorable, qui conduit à la production d'hydrogène (réaction (III.1)), l'autre, défavorable, qui est l'hydrogènation irréversible du methyl viologène (réaction (III.2)).

$$MV^{+\bullet} + H^+ \underset{}{\overset{Pt}{\rightleftharpoons}} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad \text{(III.1)}$$

$$MV^{2+} \xrightarrow[H_2]{Pt} \text{MV hydrogéné} \qquad \text{(III.2)}$$

L'amélioration du fonctionnement du système passe donc par la mise au point :

- de catalyseurs redox nouveaux dont la sélectivité vis à vis des deux réactions antagonistes (III.1) et (III.2) soit modifiée de manière à favoriser la production d'hydrogène,
- de relais d'électrons moins sensibles à l'hydrogénation que le methyl viologène.

III.1. ETUDE DE NOUVEAUX CATALYSEURS D'OXYDOREDUCTION

Au cours de notre recherche de catalyseurs d'oxydoréduction plus sélectifs, favorisant la réaction "utile" de production d'hydrogéne(III.1) par rapport à la réaction de destruction du methyl viologène (III.2), nous avons été amenés à préparer de nombreux catalyseurs que nous regrouperons dans deux grandes familles : (i) des catalyseurs colloïdaux à base de platine, (ii) des catalyseurs à base d'oxydes métalliques.

III.1.1. Catalyseurs colloïdaux à base de Platine

L'établissement de comparaisons entre les différents catalyseurs préparés , aussi bien au niveau de leur sélectivité que de leur activité, implique que soit défini un système de référence dans lequel les catalyseurs seront testés.

Le système de référence que nous avons choisi est composé, pour 30 ml de tampon pH = 5 (pH optimum de fonctionnement), de 6.10^{-6} mole de $Ru(bipy)_3^{2+}$, $1,5.10^{-5}$ mole de methyl viologène et 6.10^{-3} mole d'EDTA, la solution préalablement dégazée étant irradiée jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cesse spontanément.

Pour chacun des catalyseurs préparés, nous avons réalisé une étude de la vitesse de formation et du rendement en hydrogène en fonction de la quantité de catalyseur redox présent dans la solution irradiée. En effet, une comparaison valable entre les différents catalyseurs ne pourra se faire qu'à partir de résultats optimisés par rapport à la concentration en catalyseur redox comme nous l'avons déjà signalé dans le paragraphe II.4.

Le catalyseur redox utilisé dans l'étude de notre système modèle de photoréduction de l'eau (chapitre II) , que nous avons appelé platine colloïdal A (Tableaux II et III) servira de catalyseur de référence.

Ce platine colloïdal A est préparé en suivant la procédure de Rampino et Nord [93], en réduisant une solution de chloroplatinate de potassium (K_2PtCl_4) par l'hydrogène en présence d'alcool polyvinylique comme colloïde protecteur (le rapport entre le platine et l'alcool polyvinylique est 10 mg de Platine pour 250 mg de polymère)*. Les résultats obtenus en utilisant ce catalyseur dans le système de référence que nous avons défini précédemment ont été décrits dans le Tableau III et la Figure 14.

Dans une première étape, nous avons étudié l'effet de l'agent de réduction et de la nature du colloïde protecteur sur l'activité du catalyseur d'oxydoréduction.

III.1.1.1. Effet de l'agent de réduction et de la nature du colloïde protecteur sur l'activité du catalyseur redox

III.1.1.1.1. Modification de l'agent de réduction

Un nouveau type de platine colloïdal (platine colloïdal B.1) a été obtenu en réduisant une solution de chloroplatinate de potassium par le borohydrure de sodium en présence d'alcool polyvinylique comme colloïde protecteur. Ce platine colloïdal B.1 , mis à part l'agent de réduction, est en tous points semblable au platine colloïdal A pour ce qui concerne les concentrations des différents constituants. Les résultats obtenus quand ce platine colloïdal B.1 est utilisé comme catalyseur dans le système de référence défini précédemment sont regroupés dans le Tableau VIII.

L'étude des vitesses de formation et des volumes d'hydrogène produit (après que la réaction ait cessé spontanément)en fonction de la concentration en platine colloïdal B.1. fait apparaitre qu'il existe, comme pour le catalyseur A , une concentration optimum (Tableau VIII, (expérience n°3)).

La comparaison des résultats donnés par le catalyseur B.1. (Tableau VIII) avec ceux obtenus pour le catalyseur de référence (Tableau III)

---

* Dans ce chapitre nous ne donnerons, pour chacun des catalyseurs, que les renseignements essentiels sur leur préparation (type de colloïde protecteur, agent de réduction, ...) ; pour une description plus précise de la préparation, voir la partie expérimentale.

TABLEAU VIII

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal B.1 : effet de la concentration en platine colloïdal B.1 a) b).

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,5	4,3	1,14	75
2	0,7	4,2	1,25	85
3	1	4,4	1,65	110
4	1,4	2,9	0,55	37
5	2	2,2	0,21	14

a) Concentrations pour 30 ml de tampon pH = 5 : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; MV^{2+}: $1,5.10^{-}$ mole; EDTA : 6.10^{-3} mole. Solution dégazée avant irradiation.

b) platine colloïdal B.1. : platine réduit par $NaBH_4$ et stabilisé par l'alcool polyvinylique (10 mg de Pt pour 250 mg de PVA).

TABLEAU IX

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal B.2 : effet de la concentration en platine colloïdal B.2 a) b).

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,6	4,2	1,2	83
2	0,8	4	1,36	90
3	1	4	0,86	58

a) voir note a) du Tableau VIII

b) Platine colloïdal B.2. : platine réduit par $NaBH_4$ et stabilisé par l'alcool polyvinylique (10 mg de Pt pour 100 mg de PVA).

montre que les vitesses de formation d'hydrogène sont identiques pour les deux catalyseurs alors que le volume d'hydrogène produit est légèrement supérieur avec le catalyseur B.1. Ce résultat se traduit au niveau du turnover du methyl viologène à l'optimum de fonctionnement, par le passage de la valeur 90 pour le catalyseur A (Tableau III, expérience n°3) à 110 pour le catalyseur B.1. (Tableau VIII, expérience n°3) (figure 18).

Les résultats obtenus, même s'ils sont légèrement supérieurs à ceux du catalyseur de référence, ne mettent pas en évidence un renforcement très marqué de la sélectivité du catalyseur vis à vis de la réaction de formation d'hydrogène (réaction (III.1)).

Nous avons ensuite étudié l'effet de la nature du colloïde protecteur sur cette sélectivité en conservant cependant en général comme agent de réduction , le borohydrure de sodium puisqu'il a montré un léger effet bénéfique par rapport au catalyseur réduit à l'hydrogène.

III.1.1.1.2. Modification de la nature du colloïde protecteur

Dans la préparation de platine colloïdaux en phase aqueuse, de nombreux colloïdes protecteurs peuvent être utilisés. Citons en particulier tous les polymères hydrosolubles [137], qu'ils soient naturels (gelatine, gomme arabique) ou synthétiques (alcool polyvinylique, polyéthyleneglycol, acide polyacrylique, polyvinylpyrrolidone, ...) , ainsi que d'autres composés comme l'hydrazine, le citrate de sodium (ces deux derniers composés étant également des agents de réduction).

Au cours de cette étude, nous avons utilisé l'alcool polyvinylique, le polyethyleneglycol, le polyacrylate de sodium et le citrate de sodium comme colloïdes protecteurs. Nous avons, d'autre part, réalisé des essais de préparation avec le polyvinylsulfate de potassium et le polybrène* mais les colloïdes formés n'étant pas stables (précipitation du platine en cours de réduction), les catalyseurs n'ont pas été testés dans notre système.

---

* $\left(\left[- \overset{CH_3}{\overset{|}{N^+}} - (CH_2)_6 - \overset{CH_3}{\overset{|}{N^+}} - (CH_2)_3 - \right] \; 2Br^- \right)_x$

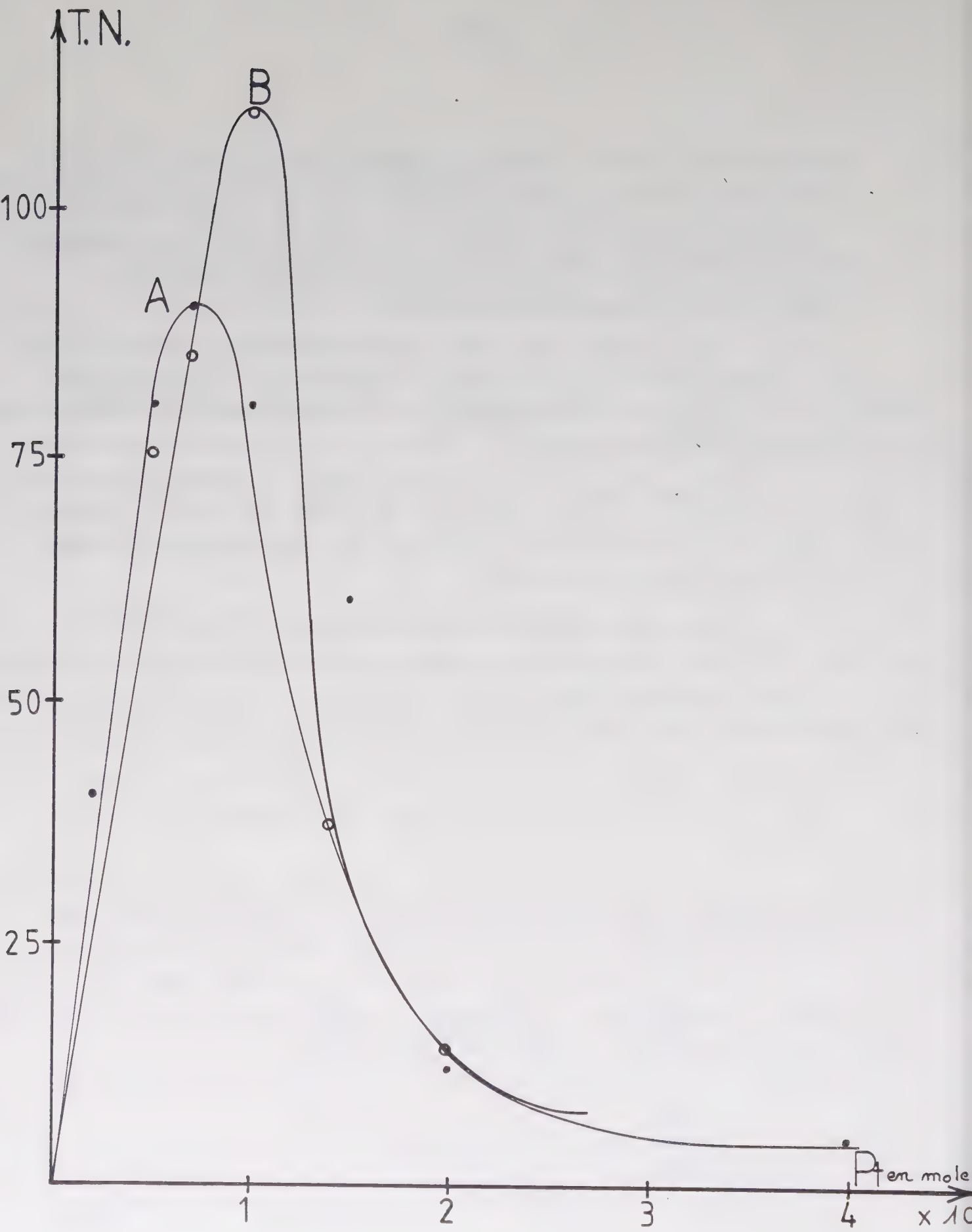


Figure 18 : Effet de la concentration en platine colloïdal et de la nature du catalyseur sur le turnover du méthyl viologène (Courbe A : platine colloïdal A ; expériences n°1 à 7 du Tableau III) (courbe B : platine colloïdal B.1.; expériences n°1 à 5 du Tableau VIII).

III. 1.1.1.2.1. Alcool polyvinylique comme colloïde protecteur

Les deux catalyseurs dont nous avons décrit précédemment la préparation, le catalyseur de référence A et le platine colloïdal B.1., utilisent l'alcool polyvinylique comme colloïde protecteur. Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe III.1.1., le rapport entre la quantité de métal et l'alcool polyvinylique pour ces catalyseurs avait été fixé à 10 mg de platine pour 250 mg de polymère.

Rampino et Nord [93] avaient signalé , au cours de leurs études sur l'hydrogénation du nitrobenzène par le palladium colloïdal et le platine colloïdal, l'existence d'un rapport optimum métal/polymère protecteur pour lequel la vitesse d'hydrogénation était la plus grande. Nous avons donc étudié s'il existait un effet similaire dans notre réaction.

Nous avons préparé deux catalyseurs B.2 et B.3., similaires à B.1, par réduction d'une solution de K_2PtCl_4 par le borohydrure de sodium en présence d'alcool polyvinylique, le rapport entre le métal et le polymère étant, pour le platine colloïdal B.2., 10 mg de platine pour 100 mg de polymère, et, pour le platine colloïdal B.3., 10 mg de platine pour 500 mg de polymère. Ces deux platines colloïdaux B.2. et B.3. ont été utilisés comme catalyseurs redox dans le système de référence défini précédemment.

Les vitesses de production et les volumes d'hydrogène obtenus en fonction de la concentration en catalyseur présent dans la solution irradiée, sont indiqués dans les Tableaux IX (catalyseur B.2) et X (catalyseur B.3).

Les résultats obtenus pour les trois catalyseurs B.1, B.2. et B.3. (Tableaux VIII à X) sont très comparables aussi bien au niveau des vitesses de production que des rendements en hydrogène.

Il n'existe donc aucun effet marquant de la concentration en colloïde protecteur sur l'activité du catalyseur dans notre système ,

III.1.1.1.2.2. Polyethyleneglycol comme colloïde protecteur

L'utilisation du polyethyleneglycol comme colloïde protecteur est une approche très intéressante car ce polymère, en plus de sa grande solubilité dans l'eau, est disponible commercialement dans une grande gamme de masses moléculaires.

La préparation de platines colloïdaux à partir de polyethyleneglycols de masse 4000 et 10000 n'ayant pas abouti à l'obtention de colloïdes stables, nous avons utilisé un polymère de masse 20000, les résultats obtenus avec des polymères de plus hauts poids moléculaires (100000) étant similaires.

TABLEAU X

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal B.3 : effet de la concentration en platine colloïdal B.3 a) b).

n° d'expérience	Pt colloïdal (en moles)	vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,2	3	0,53	36
2	0,4	4,3	1,18	79
3	0,6	4,4	1,48	99
4	0,8	4	1,42	95
5	1	2,6	0,3	20

a) voit note a) du Tableau VIII.

b) Platine colloïdal B.3. : platine réduit par $NaBH_4$ et stabilisé par l'alcool polyvinylique (10 mg de Pt pour 500 mg de PVA).

TABLEAU XI

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/ Pt colloïdal C.1 : effet de la concentration en platine colloïdal C.1 a) b).

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,4	4,7	1,11	74
2	0,6	5,2	1,73	115
3	0,8	4,8	1,55	104

a) voir note a) du Tableau VIII

b) Platine colloïdal C.1 : platine réduit par $NaBH_4$ et stabilisé par le polyethylèneglycol.

Deux agents de réduction différents ont été utilisés dans la préparation de ces platines colloïdaux stabilisés par le polyethyleneglycol : (i) le borohydrure de sodium , (ii) le citrate de sodium.

III .1.1.1.2.2. (a) Réduction par le borohydrure de sodium

Par un mode de préparation identique au catalyseur B.1. (paragraphe III.1.1.1.1.) mais en remplaçant l'alcool polyvinylique par le polyethylèneglycol (20000), nous avons obtenu le platine colloïdal C.1. qui a été utilisé comme catalyseur redox dans le système de référence.

Les résultats obtenus en fonction de la concentration en platine colloïdal C.1. sont regroupés dans le Tableau XI. Si nous comparons les vitesses de production et les volumes d'hydrogène obtenus avec le catalyseur C.1. et le catalyseur de référence A (Tableau III), nous voyons que vitesses et volumes sont légèrement supérieurs avec le nouveau catalyseur C.1. Mais, encore une fois, il n'apparait pas un renforcement net de la sélectivité du catalyseur favorisant la réaction de production d' hydrogène.

III. 1.1.1.2.2.(b) Réduction par le citrate de sodium

Par une procédure similaire à celle décrite par Turkevich et Kim pour la préparation du palladium colloïdal [138], nous avons préparé un catalyseur C.2. en réduisant une solution de K_2PtCl_4 par le citrate de sodium en présence de polyethylène glycol (20000).

Les résultats obtenus avec ce catalyseur (Tableau XII) sont identiques aussi bien au niveau des vitesses de formation d'hydrogène que des volumes produits, à ceux du catalyseur de référence A (Tableau III).

III.1.1.1.2.3. Polyacrylate de sodium comme colloïde protecteur

Par une préparation identique à celle du catalyseur B.1. (paragraphe III .1.1.1.1.), mais en remplaçant l'alcool polyvinylique par le polyacrylate de sodium, nous avons obtenu le platine colloïdal D.Celui-ci utilisé comme catalyseur redox , donne des résultats comparables (Tableau XIII) à ceux obtenus avec le platine colloïdal de référence A (Tableau III).

III.1.1.1.2.4. Citrate de sodium comme agent de réduction et colloïde protecteur

Par une procédure identique à celle décrite par Turkevich et Kim

TABLEAU XII

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal C.2 : effet de la concentration en platine colloïdal C.2 [a) b)].

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,42	4,2	0,88	58
2	0,54	4,3	1,37	91
3	0,64	4,1	1,55	103
4	0,8	3,8	1,48	99

a) voir note a) du Tableau VIII

b) Platine colloïdal C.2 : platine réduit par le citrate de sodium et stabilisé par le polyethyléneglycol.

TABLEAU XIII

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal D : effet de la concentration en platine colloïdal D [a) b)].

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	1	3,8	1,39	93
2	1,4	4,2	1,42	95
3	2	4,2	1,22	81

a) voir note a) du Tableau VIII

b) Platine colloïdal D : platine réduit par $NaBH_4$ et stabilisé par le polyacrylate de sodium.

pour la préparation de palladium colloïdaux [138], nous avons obtenu le platine colloïdal E qui, utilisé comme catalyseur redox dans le système de référence, se révèle le plus mauvais de tous les catalyseurs colloïdaux préparés dans cette étude (Tableau XIV).

Dans la réactions d'irradiation réalisées en présence de ce platine colloïdal E, la solution irradiée prend progressivement au cours du temps une coloration bleu causée par l'accumulation du radical-cation $MV^{+\bullet}$. Il semble donc, qu'au cours de la réaction, le catalyseur perde de son activité. Les résultats excellents obtenus avec le catalyseur C.2. préparé par réduction au citrate de sodium en présence de polyethylène glycol semblent montrer que l'agent de réduction n'est pas en cause dans la faible activité du catalyseur E. Il parait plus vraisemblable d'attribuer le mauvais fonctionnement de ce catalyseur au pouvoir stabilisateur insuffisant du citrate de sodium.

Dans ces conditions, la réduction de l'activité du catalyseur observé en fonction du temps pourrait être due à l'agglomération, provoquée par l'hydrogène produit durant l'irradiation, des cristallites de platine, un phénomène identique ayant été observé par Turkevith et Kim dans le cas du palladium colloïdal [138].

Les diverses modifications apportées au catalyseur de référence A aussi bien au niveau des agents de réduction que des colloïdes protecteurs n'ont pas abouti à la préparation d'un catalyseur dont la sélectivité vis à vis de la réaction favorable de production d'hydrogène soit véritablement renforcée. Devant cet échec, nous nous sommes alors tournés vers des techniques classiques utilisées en catalyse hétérogène pour modifier la réactivité et la sélectivité des catalyseurs : (i) empoisonnement du catalyseur [139] (ii) catalyseurs bimétalliques [140, 141], (iii) dispersion du catalyseur [142 à 144].

III.1.1.2. Activité de catalyseurs colloïdaux empoisonnés

La désactivation, totale ou partielle, de catalyseurs à base de platine peut être provoquée par de nombreuses substances comme des ions métalliques, des halogénures, des dérivés soufrés, des amines... [139], le caractère total ou partiel de la désactivation étant souvent lié uniquement à la quantité d'inhibiteur présent. Dans certains cas, une désactivation partielle du catalyseur pourra être accompagnée d'effets favorables comme un accroissement de la sélectivité de c

TABLEAU XIV

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal E : effet de la concentration en platine colloïdal E [a) b)].

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,42	2	0,3	20
2	0,54	2,1	0,29	19,5
3	0,64	1,7	0,22	15

a) voir note a) du Tableau VIII

b) Platine colloïdal E : platine réduit et stabilisé par le citrate de sodium.

catalyseur (un exemple typique de ce genre d'effet bénéfique peut être trouvé dans la réaction de Rosenmund qui transforme les chlorures d'acide en aldehydes par action de l'hydrogène en présence d'un catalyseur (Pt ou Pd) dont l'activité a été réduit par adjonction d'un poison (dérivés soufrés, quinoléine , ...)).

C'est ce dernier effet que nous avons recherché en empoisonnant des catalyseurs à base de platine colloïdal.

Les catalyseurs empoisonnés utilisés ont été préparés à partir du platine colloïdal B.1. auquel ont été rajoutées des substances poisons en concentrations variables (bipyridine-4,4'; thio-4 pyridine; bipyridine-2,2'; pipéridine; pyridine; bipipéridine-4,4'; iodure de potassium). Les performances de ces différents catalyseurs empoisonnés utilisés comme catalyseurs redox dans le système modèle de photoréduction de l'eau devront donc être comparées aux résultats obtenus avec le platine colloïdal B.1. (Tableau VIII).

III.1.1.2.1. Empoisonnement par la bipyridine-4,4'

Trois catalyseurs à base de platine colloïdal empoisonnés par la bipyridine-4,4' ont été préparés en ajoutant à une solution de platine colloïdal B.1. des quantités différentes de bipyridine-4,4'. Les platines colloïdaux obtenus dont les concentrations en bipyridine-4,4' sont 5.10^{-3} M, 10^{-2}M et 2.10^{-2}M, ont été utilisés comme catalyseurs redox dans le système de référence. Les résultats sont regroupés dans le Tableau XV.

Pour les premiers catalyseurs (expériences n° 1.A. à 4.A. et 1.B. à 4.B. du Tableau XV) les vitesses de production d'hydrogène sont comparables à celles mesurées pour le platine colloïdal B.1. (Tableau VIII). Pour les rendements en hydrogène, le premier catalyseur (expériences n° 1.A. à 4.A.) donne des résultats légèrement inférieurs à ceux obtenus avec le platine colloïdal B.1., alors que pour le deuxième (expériences n° 1.B. à 4.B) ils sont un peu supérieurs, les différences n'étant cependant pas très marquées.

Avec le troisième catalyseur, pour lequel la concentration en bipyridine-4,4' est la plus élevée (2.10^{-2}M), un effet très net d'inhibition est noté puisque les vitesses et les volumes d'hydrogène produits restent très inférieurs à ceux obtenus avec le catalyseur B.1. (expériences n° 1 C à 3 C, Tableau XV). Les résultats obtenus avec ces catalyseurs empoisonnés par la bipyridine-4,4' montrent qu'il n'y a aucun changement de la sélectivité du catalyseur et que la désactivation affecte de manière similaire la réactivité du catalyseur vis à vis des deux réactions de production d'hydrogène et d'hydrogénation du methyl viologène.

TABLEAU XV

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal B.1 : effet de l'empoisonnement du catalyseur redox [a) b)].

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1 A[c)]	0,4	4,3	1,12	75
2 A	0,6	4,3	1,36	91
3 A	0,8	3,7	1,31	87
4 A	1	3,4	0,98	65
1 B[d)]	0,6	4,4	1,35	90
2 B	0,8	4,3	1,57	105
3 B	1	4,3	1,85	123
4 B	1,4	4	1,65	110
1 C[e)]	1	2,3	0,36	24
2 C	1,4	3	0,69	46
3 C	2	2,1	0,62	41

a) voir note a) du Tableau VIII.

b) Platine colloïdal B.1. (voir note b) du Tableau VIII) empoisonné par la bipyridine-4,4'.

c) Concentration en bipyridine-4,4' dans la solution de platine colloïdal B.1. : 5.10^{-3} M.

d) Concentration en bipyridine-4,4' : 10^{-2} M.

e) Concentration en bipyridine-4,4' : 2.10^{-2} M.

III.1.1.2.2. Empoisonnement par la thio-4 pyridine

Nous avons préparé, à partir d'une solution de platine colloïdal B.1, quatre catalyseurs empoisonnés contenant des concentrations variables de thio-4 pyridine (2.10^{-2}M; $1,8\ 10^{-3}$M; $3,6\ 10^{-4}$M; $1,8\ 10^{-5}$M).

Les résultats obtenus en utilisant ces catalyseurs empoisonnés dans le système de référence sont regroupés dans le Tableau XVI.

L'effet inhibiteur de la thio-4 pyridine est beaucoup plus important que pour la bipyridine-4,4' puisque pour une concentration de 2.10^{-2}M la réaction de production d'hydrogène est totalement stoppée (expérience n°.1.A, Tableau XVI). Dans ce cas, le radical-cation $MV^{+\bullet}$ s'accumule dans la solution irradiée, cette solution se colorant progressivement en bleu.

Pour une concentration dix fois plus faible en thio-4 pyridine ($1,8.10^{-3}$M, expérience n° 1.B. Tableau XVI), l'inhibition est encore très marquée, comme nous pouvons le voir si nous comparons cette expérience à l'expérience réalisée avec la même concentration en platine colloïdal B.1. (expérience n°3, Tableau VIII).

A des concentrations plus faibles en thio-pyridine (expériences n° 1.C. à 3.C. et 1.D., Tableau XVI), les vitesses et les rendements en hydrogène obtenus se rapprochent des résultats du catalyseur non empoisonné, sans qu'aucun changement de sélectivité ne soit noté.

La thio-pyridine, qui est pourtant un inhibiteur très puissant, ne modifie donc pas la sélectivité du platine colloïdal.

III.1.1.2.3. Empoisonnement par des composés divers

Nous avons utilisé plusieurs autres composés (bipyridine-2,2'; pipéridine pyridine; bipipéridine-4,4'; iodure de potassium) pour empoisonner le platine colloïdal B.1. Les divers catalyseurs empoisonnés préparés, ont été utilisés comme catalyseurs redox dans la système de référence.

Pour tous ces catalyseurs empoisonnés, aucune amélioration de sélectivité n'est notée par rapport au catalyseurs B.1., comme nous pouvons le voir en comparant les résultats regroupés dans le Tableau XVII à ceux du Tableau VIII.

Les quelques résultats obtenus au cours de cette étude montrent que l'empoisonnement n'apparait pas comme une technique efficace pour modifier la sélectivité des catalyseurs vis à vis des deux réactions antagonistes de production d'hydrogène et d'hydrogènation du methyl viologène.

Nous avons donc eu recours à une autre approche classique de la catalyse hétérogène : l'utilisation de catalyseurs bimétalliques.

TABLEAU XVI

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal B.1 :

Effet de l'empoisonnement du catalyseur redox [a] [b].

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1 A[c]	1	0	0	0
1 B[d]	1	2,2	0,56	40
1 C[e]	1	3	1,06	71
2 C	2	3	1,2	80
3 C	3	3,3	1,41	95
1 D[f]	1	4	1,35	90

a) voir note a) du Tableau VIII

b) Platine colloïdal B.1 (voir note b) du Tableau VIII) empoisonné par la thio-4 pyridi

c) Concentration en thio-4 pyridine dans la solution de platine colloïdal B.1 : 2.10^{-2}M

d) Concentration en thio-4 pyridine : $1,8.10^{-3}$M.

e) Concentration en thio-4 pyridine : $3,6.10^{-4}$M.

f) Concentration en thio-4 pyridine : $1,8.10^{-5}$M.

TABLEAU XVII

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal B.1 : effet de l'empoisonnement du catalyseur redox [a].

n° d'expérience	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1 A[b]	0,4	2,2	0,36	24
2 A	0,6	3	0,8	53
3 A	1	2,2	0,83	56
1 B[c]	1	4,2	1,5	100
1 C[d]	1	4,2	1,3	87
1 D[e]	1	1,8	0,39	26
1 E[f]	1	4,5	1,53	102
1 F[g]	1	4,4	1,6	107

a) voir note a) du Tableau VIII.
b) Platine colloïdal B.1 empoisonné par la bipyridine-2,2' (c : 10^{-2}M).
c) Platine colloïdal B.1 empoisonné par la pipéridine (c : $2,4.10^{-2}$M).
d) Platine colloïdal B.1 empoisonné par la pyridine (c : $2,5.10^{-2}$M).
e) Platine colloïdal B.1 empoisonné par la bipipéridine-4,4' (c : 10^{-2}M).
f) Platine colloïdal B.1 empoisonné par l'iodure de potassium (c : $1,8.10^{-2}$M)
g) Platine colloïdal B.1 empoisonné par l'iodure de potassium (c : 2.10^{-3} M).

III.1.1.3. Activité de catalyseurs colloïdaux bimétalliques

De nombreux travaux ont été consacrés à la préparation et à l'étude de catalyseurs bimétalliques[145] et, dans certains cas, des effets synergiques importants et (ou) des modifications de sélectivité des catalyseurs ont pu être observés [140,141]. Cependant, ces résultats demeurent difficilement transposables d'un type de réaction à un autre même si depuis quelques années de nombreux efforts ont été réalisés pour tenter de relier les "effets" observés à des aspects plus microscopiques de la structure des catalyseurs (facteurs électroniques, structures des surfaces métalliques...)[140, 146, 147].

Pour tenter d'améliorer la réactivité des catalyseurs redox et surtout leur sélectivité vis à vis des deux réactions rappelées ci-dessus, nous avons donc été amenés à préparer des catalyseurs colloïdaux bimétalliques. Ces catalyseurs bimétalliques ont été préparés en traitant par le borohydrure de sodium une solution contenant K_2PtCl_4 et un autre sel métallique en présence de polyethylène glycol (20000) comme colloïde protecteur, la procédure étant analogue à celle utilisée pour préparer le platine colloïdal C.1. (parag. III.1.1.1.2.2.(a)). Quatre catalyseurs bimétalliques ont été préparés, que nous appelerons Pt/Pd, Pt/Ru, Pt/Ni et Pt/Co; nous les avons utilisés comme catalyseurs redox dans le système de référence.

Les résultats obtenus avec ces catalyseurs devront être comparés à ceux du catalyseur de référence qui dans ce cas sera le platine colloïdal C.1.

III.1.1.3.1. Catalyseurs colloïdaux bimétalliques Pt/Pd et Pt/Ru

Les catalyseurs bimétalliques colloïdaux Pt/Pd et Pt/Ru obtenus par réduction d'une solution de K_2PtCl_4 (90% en atomes) et de Na_2PdCl_4 ou de $RuCl_3$ (10% en atomes) par le borohydrure de sodium en présence de polyethyleneglycol ont été utilisés comme catalyseurs dans le système modèle de photoréduction de l'eau. Les résultats sont regroupés dans les Tableaux XVIII et XIX. Les performances de ces deux catalyseurs aussi bien au niveau des vitesses de production que des rendements en hydrogène sont très similaires, l'optimum de fonctionnement étant obtenu pour des quantités comparables de catalyseurs.

La comparaison des résultats obtenus par ces deux catalyseurs avec ceux du catalyseur de référence C.1. (Tableau XI) semble montrer une légère diminution d'activité des catalyseurs bimétalliques par rapport au platine

TABLEAU XVIII

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/(Pt/Pd) colloïdal [a].

n° d'expérience	Pt/Pd (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,6	4	0,9	60
2	1,2	4	1,52	102
3	1,8	3,2	0,55	36

a) voir note a) du Tableau VIII.

TABLEAU XIX

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/(Pt/Ru) colloïdal [a].

n° d'expérience	Pt/Ru (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,6	4,4	0,85	57
2	1,2	4	1,45	96
3	2	3,2	0,76	50

a) voir note a) du Tableau VIII.

colloïdal pur, ce qui se traduit par des vitesses de production d'hydrogène plus faibles et des rendements en hydrogène légèrement diminués.

Le phénomène le plus net différenciant les deux types de catalyseurs se situe au niveau de la concentration en métal colloïdal pour laquelle le fonctionnement du système est optimum. Dans le cas des catalyseurs Pt/Pd et Pt/Ru, elle est le double ($1{,}2.10^{-6}$ mole : expérience n°2 Tableau XVIII; expérience n°2 Tableau XIX) de celle du catalyseur au platine colloïdal pur (6.10^{-7} mole : expérience n°2 , Tableau XI), alors que le rapport entre le platine et le deuxième métal (Pd ou Ru) est de 90% d'atomes de Pt pour 10% d'atomes de métal.

Tout se passe donc comme si la surface du catalyseur au platine était "empoisonnée" par des atomes de l'autre métal (Pd ou Ru), ce qui suppose un enrichissement de la surface des grains métalliques en Pd(ou Ru) par rapport à la concentration dans les grains.

Des ségrégations analogues ont, en fait, été trouvées dans de nombreux catalyseurs bimétalliques comme, par exemple, des alliages Pt/Ru déposés sur alumine [141]. Dans ces catalyseurs, des mesures d'adsorption de gaz (CO, O_2) ont permis de montrer que pour un catalyseur composé de 95% d'atomes de Pt et 5% d'atomes de Ru, le pourcentage d'atomes de platine en surface n'était que de 66%, ce qui montre un enrichissement considérable en Ru. Des effets analogues ont été trouvés pour d'autres alliages comme Ni/Cu ou Pt/Au [148].

Pour les catalyseurs bimétalliques colloïdaux Pt/Pd et Pt/Ru, l'introduction d'une faible quantité de Pd (ou Ru) dans le platine colloïdal joue donc le rôle d'un inhibiteur, ce qui est équivalent aux empoisonnements que nous avions réalisés précédemment. De la même manière aucune modification de sélectivité de ces catalyseurs n'est enregistrée.

III.1.1.3.2. Catalyseurs colloïdaux bimétalliques Pt/Ni et Pt/Co

Les catalyseurs "bimétalliques" colloïdaux Pt/Ni et Pt/Co ont été préparés par réduction d'une solution de K_2PtCl_4 (90% en atomes) et $NiSO_4$ (ou $CoCl_2$) (10% en atomes) par le borohydrure de sodium en présence de polyethyleneglycol.

Ces catalyseurs ne sont pas réellement bimétalliques puisque la réduction par le borohydrure de sodium de sels de nickel ou de cobalt conduit à des borures du type Ni_2B [149] et Co_2B [150] qui sont néanmoins de très bons catalyseurs d'hydrogénation. Les résultats obtenus avec ces deux catalyseurs Pt/Ni et Pt/Co, utilisés comme catalyseurs redox dans le système de référence, sont regroupés dans les Tableaux XX et XXI.

TABLEAU XX

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/(Pt/Ni) colloïdal[a].

n° d'expérience	Pt/Ni (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	1,2	4,2	0,99	66
2	1,8	4,1	1,46	98
3	2,4	2,9	0,7	47

a) voir note a) du Tableau VIII.

TABLEAU XXI

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/(Pt/Co)colloïdal[a].

n° d'expérience	Pt/Co (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1	0,6	4,2	0,99	66
2	1,2	4,2	1,57	102
3	1,8	3,5	1,39	93

a) voir note a) du Tableau VIII.

Les performances de ces catalyseurs, aussi bien au niveau des vitesses de production que des rendements en hydrogène, sont très semblables à celles obtenues avec les autres catalyseurs bimétalliques Pt/Pd et Pt/Ru, et donc légèrement inférieures à celles du catalyseur de référence C.1 (Tableau XI).

Pour les deux catalyseurs, Pt/Ni et Pt/Co, la concentration en métal pour laquelle le fonctionnement du système est optimum, est encore très largement supérieure à celle nécessaire dans le cas du platine C.1 (Pt/Ni : $1{,}8.10^{-6}$ mole; Pt/Co : $1{,}2.10^{-6}$ mole; Pt C.1: 6.10^{-7} mole). Il y a donc encore dans ce cas un empoisonnement de la surface du catalyseur au platine, les borures de nickel et de cobalt jouant le rôle de poisons. De plus, comme pour Pt/Pd et Pt/Ru, aucune modification de sélectivité vis à vis des deux réactions de production d'hydrogène et d'hydrogénation du methyl viologène n'a été trouvée.

La recherche d'une sélectivité accrue du catalyseur redox passant par la préparation de catalyseurs bimétalliques est un échec. Nous nous sommes donc tournés vers la préparation et l'utilisation de catalyseurs colloïdaux de très grande dispersité.

III.1.1.4. Effet de la dispersion sur l'activité du catalyseurs d'oxydo-réduction

Un atome métallique situé à la surface d'un cristallite de 10 Å a-t-il les mêmes propriétés qu'un atome situé sur une particule de 50 à 100 Å ? Cette question de l'influence de l'état de dispersion du métal sur les propriétés catalytiques reste un des problèmes majeurs dans la catalyse hétérogène [142 à 144, 151 à 153]. En effet, l'utilisation, dans une réaction donnée, de catalyseurs hétérogènes composés de particules métalliques de plus en plus dispersées pourra avoir plusieurs conséquences [152, 142]:

(i) une augmentation de la vitesse de la réaction, variant linéairement avec l'augmentation de la surface spécifique du catalyseur sans modification de la répartition des différents produits de la réaction (quand plusieurs mécanismes réactionnels existent). C'est le cas le plus généralement rencontré, pour lequel la vitesse spécifique de la réaction et la sélectivité ne changent pas avec la dispersion du métal. Les réactions présentant ce genre de comportement seront dites réactions non sensibles à la structure du catalyseur en reprenant ici la terminologie proposée par Boudart [142].

(ii) une variation non linéaire (positive ou négative) de la vitesse de la réaction avec l'augmentation de la surface spécifique du catalyseur et (ou) une modification de la distribution des produits de réaction quand plusieurs

mécanismes réactionnels existent. Dans ce cas la vitesse spécifique de la réaction ou (et) la sélectivité changent avec l'état de dispersion du métal. Les réactions présentant ce genre de comportement seront dites réactions sensibles à la structure du catalyseur [142]. Les exemples de réactions sensibles à la structure du catalyseur ne sont pas très nombreux dans la littérature et concernent essentiellement des réactions d'isomérisation d'alcanes acycliques ou cycliques[152,154,155].

Nous voyons donc que l'utilisation dans notre système modèle de photoréduction de l'eau, de catalyseurs colloïdaux de grandes surfaces spécifiques peut être une approche très intéressante dont les conséquences aussi bien au niveau des vitesses de réaction que de la sélectivité pourront éventuellement être très bénéfiques.

III.1.1.4.1. Préparation et caractérisation de catalyseurs au platine colloïdal de très grandes surfaces spécifiques.

La préparation de métaux colloïdaux dont la répartition en taille des particules métalliques les composant soit relativement étroite peut être réalisée par des techniques variées. Les méthodes les plus souvent employées sont la réduction de solutions diluées de sels métalliques dans des conditions opératoires bien contrôlées (dilution importante, contrôle du pH, réducteurs doux....) [138,156 à 159], ou la séparation, à partir d'une solution colloïdale très polydispersée en taille, des particules les plus petites par centrifugation [160, 121, 161].

C'est cette dernière technique que nous avons utilisée pour préparer des platines colloïdaux de très grande surface spécifique [161].

A partir de platine colloïdal A, préparé par réduction d'une solution de K_2PtCl_4 par l'hydrogène en présence d'alcool polyvinylique[93], plusieurs types de platine colloïdal centrifugé ont été obtenus.

La centrifugation, pendant 24 heures à 20000 R P M (50 000 g) d'une solution de platine colloïdal A, conduit à la sédimentation au fond du tube de centrifugation d'un précipité noir visqueux surmonté d'une solution surnageante jaune claire qui est séparée par pipettage(voir partie expérimentale). L'analyse de la concentration en métal dans cette solution de platine colloïdal A.1. , montre qu'il reste environ un quart du platine initialement présent dans la solution non centrifugée (concentration en platine métallique dans le platine colloïdal A : $1,79.10^{-3}$M et dans le platine colloïdal A.1. : $4,3.10^{-4}$ M).

De même, la centrifugation à 12000 R P M (25 000 g) pendant 6 heures d'une solution de platine colloïdal A, permet de séparer un culot noir visqueux

du surnageant par pipettage de ce dernier qui donne la solution de platine colloïdal A.3. (concentration en platine métallique : $1{,}6.10^{-3}$M). Le culot, après redispersion dans un volume d'eau distillée équivalent à celui de la solution de départ, donne la solution de platine colloïdal A.2. (concentration en platine métallique : $1{,}6.10^{-4}$M).

Pour vérifier que la centrifugation aboutissait à une ségrégation par taille des particules métalliques, nous avons étudié ces différents catalyseurs par microscopie électronique.

Les échantillons à examiner par cette technique sont préparés en laissant sécher une goutte de la solution de platine colloïdal déposée sur une grille de microscopie électronique recouverte d'un film mince de carbone (voir partie expérimentale).

L'observation d'échantillonsainsi préparés à partir des solutions de platine colloïdal A, A.1. et A.2., montre qu'une ségrégation très nette en taille a été réalisée par centrifugation.

En effet, à partir d'une solution de platine colloïdal A largement polydisperse , la centrifugation à 20 000 R P M pendant 24 heures permet d'obtenir le platine colloïdal A.1 composé de particules métalliques de tailles inférieures à 40 Å. La mesure de la répartition en taille d'une collection de 550 grains métalliques permet de préciser la taille moyenne des grains qui est de 16 Å dans ce platine colloïdal A.1. (figure 19).

De manière analogue, l'observation d'échantillons préparés à partir du platine colloïdal A.2. montre que ce catalyseur est composé de grains métalliques de grandes tailles (> 1000 Å).

Nous voyons donc que par centrifugation nous avons pu isoler, à partir d'une solution de platine colloïdal très polydispersée, deux autres solutions de platine colloïdal moins polydispersées en taille, l'une composée de grains métalliques très petits (platine colloïdal A.1.), l'autre de grains métalliques très grands (platine colloïdal A.2.).

Les différents catalyseurs préparés ont été utilisé comme catalyseurs redox dans le système modèle de photoréduction de l'eau.

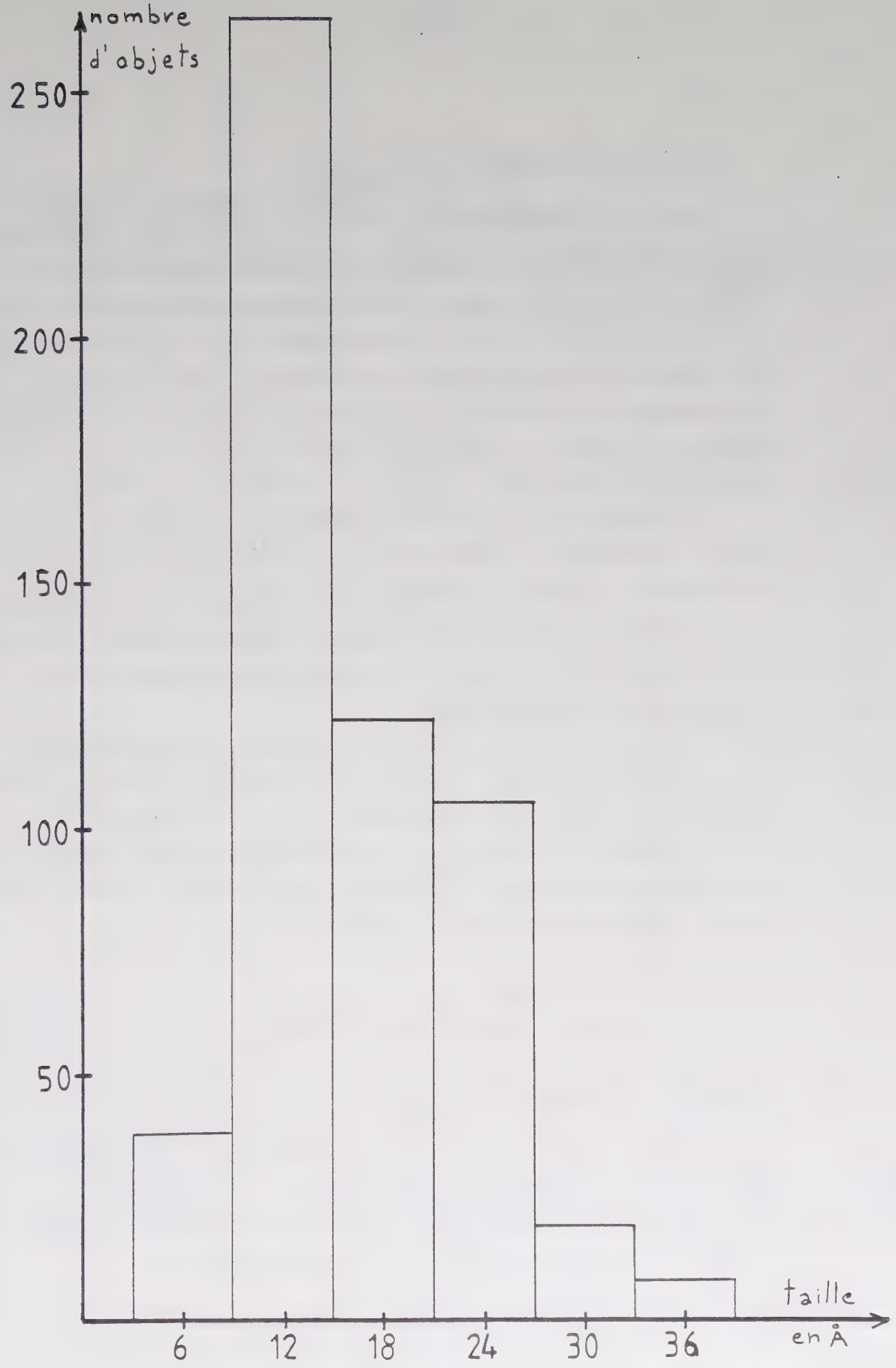


Figure 19 : Distribution en taille des particules de platine dans le platine colloïdal A.1. préparé par centrifugation (20 000 RPM pendant 24 h.) d'une solution de platine colloïdal A

III.1.1.4.2. Résultats

Les résultats obtenus quand ces platines colloïdaux centrifugés sont utilisés comme catalyseurs redox dans le système de référence défini précédemment (paragraphe III.1) sont regroupés dans les Tableaux XXII et XXIII. L'étude des vitesses de formation et des rendements en hydrogène en fonction de la concentration en platine colloïdal présent dans une solution irradiée, fait apparaître l'existence pour les platines colloïdaux A.1., A.2. et A.3., d'une concentration critique en catalyseur pour lequel le fonctionnement du système est optimum, ce comportement étant similaire à celui trouvé pour le catalyseur de référence A.

La comparaison des résultats obtenus avec le platine colloïdal centrifugé A.1. (Tableau XXII, expériences N°1.B. à 8.B.) avec ceux du catalyseur de référence A (Tableau XXII, expériences n° 1.A à 7.A) montre que les vitesses et les rendements en hydrogène sont identiques pour les deux catalyseurs. De plus le fonctionnement optimum du système est observé pour des quantités de platine similaires (catalyseur A : expérience n°3 A; catalyseur A.1 : expérience n° 6 B; Tableau XXII).

De même, la comparaison des performances du platine colloïdal A.2 (Tableau XXIII, expériences n°1 A à 6 A) avec celles du platine colloïdal A de référence (Tableau XXII, expériences n° 1 A à 7 A), montre que les vitesses et les rendements en hydrogène de ces deux catalyseurs sont identiques, le fonctionnement optimum étant encore ici obtenu pour des concentrations en platine comparables pour les deux catalyseurs.

III.1.1.4.3. Discussion

Les résultats, obtenus après optimisation, pour les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/ MV^{2+}/EDTA/Pt colloïdal (A; A.1; A.2; A.3) sont identiques aussi bien pour les rendements en hydrogène (T.N. moyen = 90 pour le methyl viologène) que pour les vitesses de production (v moyenne = 4,5 $ml.h^{-1}$). De plus, l'examen des Tableaux XXII et XXIII montre que le fonctionnement optimum pour chaque système est obtenu avec des quantités de platine très comparables.
Clairement, l'efficacité maximale des différents catalyseurs apparait comme constante et ceci quel que soit leur état de dispersion.

TABLEAU XXII

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal : utilisation de platines colloïdaux centrifugés [a)b)c)].

n° d'expérience	Pt (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1 A[b)]	0,18	3,6	0,62	40
2 A	0,45	4,6	1	70
3 A	0,62	4,6	1,35	90
4 A	0,89	4,6	1,2	80
5 A	1,34	2,8	0,92	60
6 A	1,79	1,8	0,18	12
7 A	3,6	1,4	0,085	5
1 B[c)]	0,1	0,45	0,14	9
2 B	0,21	4,2	1,08	70
3 B	0,26	4,2	1,07	71
4 B	0,3	4,6	1,13	75
5 B	0,34	4,2	1,38	92
6 B	0,43	4	1,4	93
7 B	0,64	4,1	1,2	83
8 B	0,86	2,7	0,92	62

a) voir note a) du Tableau VIII

b) Platine colloïdal A

c) Platine colloïdal A.1 : platine colloïdal A centrifugé à 20000 RPM pendant 24 heures.

TABLEAU XXIII

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal : utilisation de platines colloïdaux centrifugés[a)b)c)].

n° d'expérience	Pt (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1 A[b)]	0,08	0,4	0,11	7
2 A	0,16	2,3	0,46	30
3 A	0,32	4,5	1,22	81
4 A	0,4	4,1	1,42	95
5 A	0,48	3,5	1,39	93
6 A	0,64	3,1	1,28	86
1 B[c)]	0,49	4,6	1,36	90
2 B	0,81	4,3	1,4	95
3 B	1,14	2,8	0,47	31
4 B	1,63	2,1	0,18	12
5 B	3,26	0,1	0,02	1

a) voir note a) du Tableau VIII

b) Platine colloïdal A.2. : culot du platine colloïdal A centrifugé à 12000 RPM pendant 6 heures.

c) Platine colloïdal A.3 : surnageant du platine colloïdal A centrifugé à 12000 RPM pendant 6 heures.

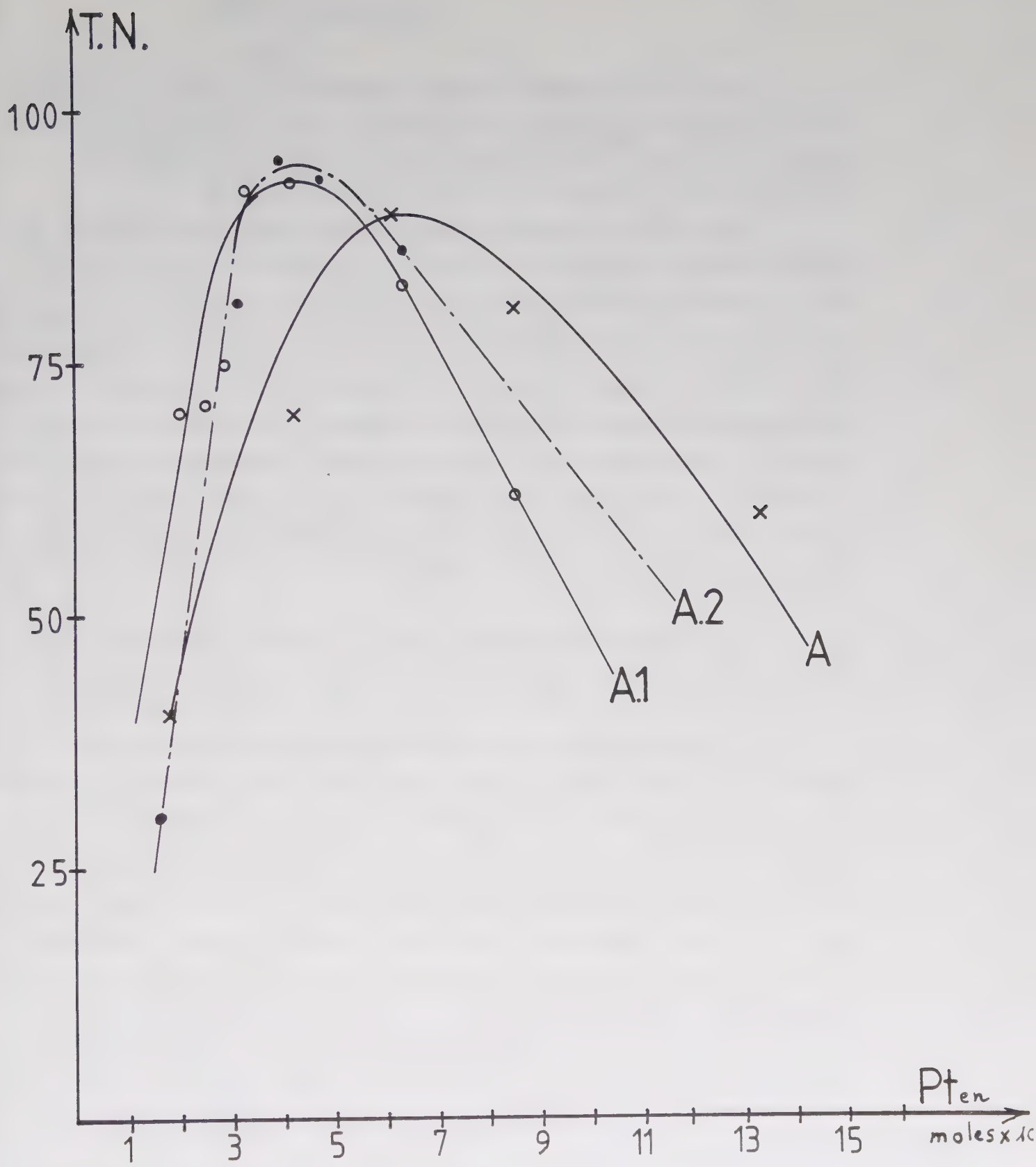


Figure 20 : Effet de la concentration en platine colloïdal et de la nature du catalyseur sur le turnover du methyl viologène (Courbe A : platine colloïdal A; expériences n°1.A à 7.A du Tableau XXII) (Courbe A.1. platine colloïdal A.1.; expériences n° 1.B à 8.B. du Tableau XXII) (Courbe A.2. : platine colloïdal A. expériences n° 1.A. à 6.A du Tableau XXIII).

Ces résultats amènent cependant une question : pourquoi ne retrouve-t-on pas la relation de proportionnalité entre l'activité du catalyseur et sa surface spécifique qui avait été vue dans des réactions d'hydrogènation utilisant des catalyseurs au palladium colloïdal centrifugé [160] ?

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons recherché un éventuel effet de la taille des grains dans la réaction d'hydrogénation du méthyl viologène catalysée par le platine colloïdal. La disparition du methyl viologène en fonction du temps a été suivie par H.P.L.C. pendant l'hydrogénation d'une solution de MV^{2+} ($7{,}5.10^{-6}$ mole dans 30 ml de tampon pH = 7) catalysée par du platine colloïdal (10^{-6} mole de platine A ou A.1) (figure 21). La vitesse d'hydrogénation du methyl viologène est légèrement plus rapide pour le catalyseur A.1., constitué de petits grains, que pour le catalyseur non centrifugé A (courbes A.1 et A, figure 21). Ce faible effet, qui n'avait pas été mis en évidence dans la production photochimique d'hydrogène, semble indiquer que les surfaces spécifiques des deux catalyseurs A et A.1 ne sont pas significativement différentes.

Notre étude semble montrer qu'il n'y a aucun avantage à utiliser dans le système modèle de photoréduction de l'eau un catalyseur centrifugé constitué uniquement de petits grains plutôt qu'un catalyseur polydispersé.

Cette conclusion est en contradiction avec celle de Kiwi et Grätzel [121]. Ces auteurs ont étudié l'effet de la taille des grains de platine sur la vitesse de production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal à pH = 5. Ils ont montré qu'en remplaçant un catalyseur non centrifugé composé de particules dont la taille moyenne est de 540 $\mathring{A}$(*) par un catalyseur centrifugé dont les particules mesurent 110 $\mathring{A}$(*), la vitesse passait de 2 à 12 litres d'hydrogène par jour et par litre de solution. Les raisons du désaccord entre les deux séries d'expériences sont difficiles à déterminer. La comparaison des résultats de Kiwi [121] avec les notres [161] est en effet difficile puisque les conditions expérimentales utilisées sont différentes sur de nombreux points (source de lumière, concentrations, mesure des volumes d'H_2)**

---

* Ces "tailles de grains" [121] sont en fait des rayons hydrodynamiques mesurés par diffusion de lumière.

** A titre de comparaison, la vitesse maximale obtenue dans notre étude, exprimée dans les unités de Kiwi et Grätzel, est : 3,6 litres d'hydrogène par jour et par litre de solution.

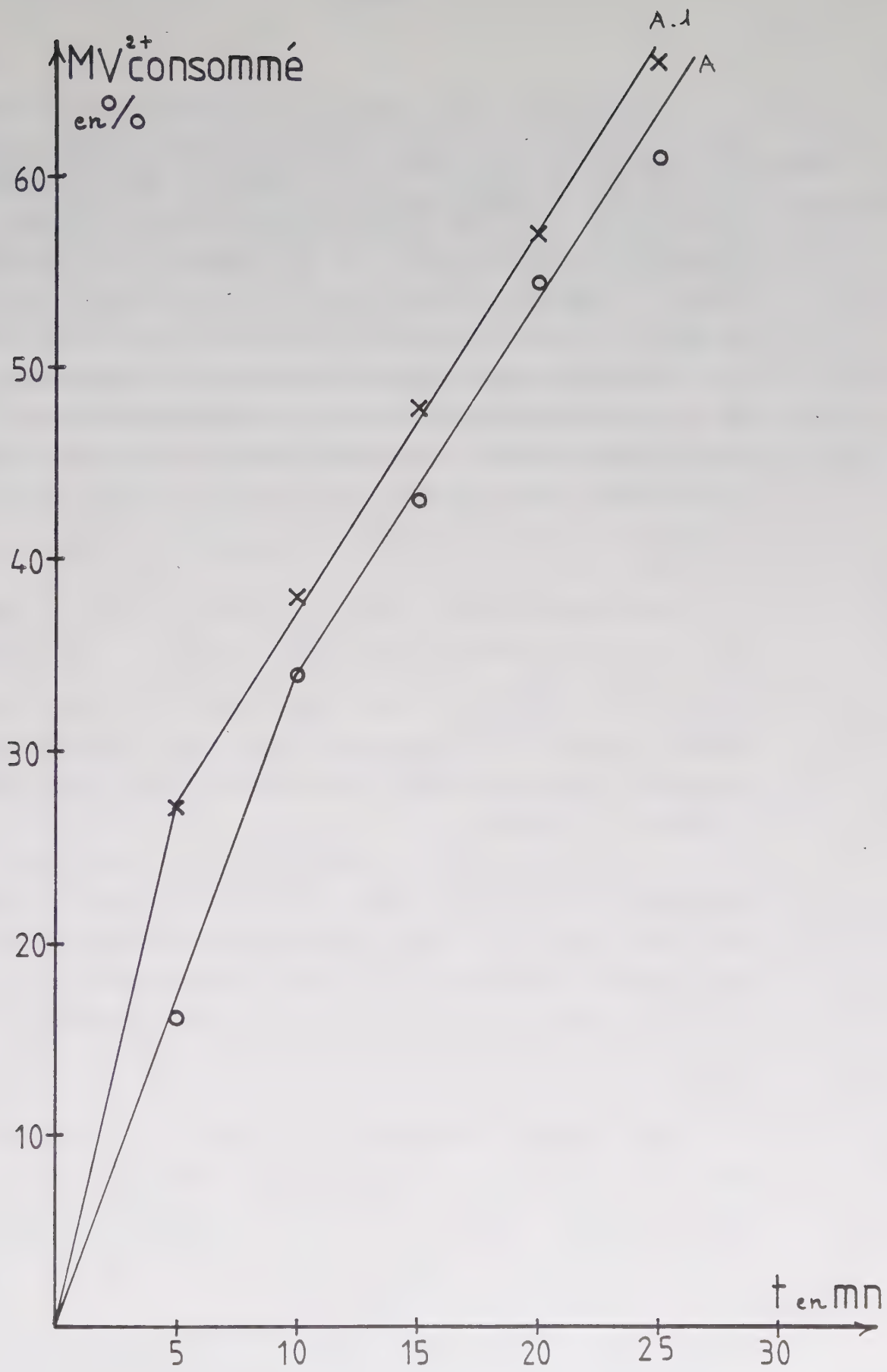


Figure 21 : Effet de la nature du catalyseur sur la vitesse d'hydrogénation du methyl viologène ($7{,}5.10^{-6}$ mole de MV^{2+} et 10^{-6} mole de platine dans 30 ml de tampon pH = 7)(Courbe A : platine colloïdal A) (Courbe A.1 : platine colloïdal A.1).

La différence la plus grande entre les deux études se situe au niveau des concentrations de platine utilisées. Ce facteur apparait donc comme une cause possible du désaccord entre les résultats. Kiwi et Grätzel, ignorant l'existence de la réaction d'hydrogénation du methyl viologène, utilisent des concentrations en platine (7.10^{-4}M à comparer à 2.10^{-5}M dans notre travail) situées pour nous dans une région très défavorable où la destruction du methyl viologène est favorisée par rapport à la production d'hydrogène.

La technique employée pour déterminer les concentrations en platine dans les catalyseurs centrifugés n'étant pas décrite correctement [121] et les concentrations trouvées n'étant pas précisées, nous pouvons penser qu'une erreur, même faible , dans ces mesures de concentration a pu être réalisée. Ces auteurs auraient ainsi réalisé une étude de la vitesse en fonction de la concentration en platine plutôt qu'en fonction de la taille des grains (*).

Une autre explication peut être présentée, mettant en cause les conditions expérimentales que nous avons utilisées. En effet, il n'est pas exclu que, dans nos expériences, l'étape limitant la vitesse de production d'H_2 soit la génération du radical-cation $MV^{+\cdot}$ plutôt que la réduction de l'eau par le radical-cation $MV^{+\cdot}$ catalysée par le platine. Ces conditions excluraient évidemment la mise en évidence d'un effet cinétique au niveau de l'étape catalysée par le platine.

D'autres explications à ce désaccord peuvent certainement être trouvées. Cependant, le but que nous recherchions dans l'utilisation de petits grains métalliques était, plus qu'une augmentation des vitesses de production d'hydrogène, une modification de la sélectivité du catalyseur vis à vis des deux réactions antagonistes de production d'hydrogène (réaction (III.1)) et d'hydrogénation du methyl viologène (réaction (III.2)). Ce but n'est clairement pas atteint.

Les techniques classiquement utilisées en catalyse hétérogène n'ont donc pas permis de modifier la sélectivité des catalyseurs à base de platine colloïdal. Nous nous sommes alors intéressés aux oxydes métalliques dont l'emploi comme catalyseurs redox dans les systèmes modèles de photoréduction de l'eau avait été préconisé par plusieurs auteurs [51, 98, 108, 162, 119, 163].

(*)Dans une publication plus récente [216], les concentrations en platine utilisées et les vitesses de production d'hydrogène mesurées tendent à se rapprocher de nos propres résultats : $v = 8$ ml.h^{-1} ($v_s = 6,8$ ml; Tableau VI, expérience 2 C); concentration en platine : 3 à 6.10^{-5}M (8.10^{-5}M pour l'expérience 2 C du Tableau VI).

Remarque : Dans un article récent (Chem. Lett., (1981) 793), N. TOSHIMA, M. KURIYAMA, Y. YAMADA et H. HIRAI ont décrit un "effet" de la taille des grains sur la vitesse de production d'H_2 dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal. Ils montrent ainsi qu'une taille moyenne de 30 Å semble être optimale et en donnent "l'explication" suivante : "The present results might suggest that the particle size of 30 Å is necessary for the platinum particle to be simultaneously or closely attacked by two molecules of $MV^{+\cdot}$ and/or to reserve two electrons for some time until the electrons migrate from the particle to two protons on the surface to generate a hydrogen molecule". (Ces auteurs ignorent totalement les travaux récents de Heinglein et Meisel [157, 174, 175]).

III.1.2. Catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes métalliques

III.1.2.1. Introduction

L'utilisation d'oxydes métalliques (PtO_2, PdO_2, IrO_2, RuO_2) comme catalyseurs redox dans les systèmes modèles de photoréduction de l'eau par la lumière visible a été préconisée par plusieurs auteurs (51, 98, 108, 162, 119, 163). L'oxyde métallique le plus souvent utilisé, PtO_2, est apparu très rapidement comme un très mauvais choix pour les systèmes modèles utilisant le methyl viologène comme relais d'électron, car cet oxyde s'est révélé être un très bon catalyseur d'hydrogénation de ce composé. Les résultats obtenus avec ce catalyseur dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA (ou triethanolamine)(Tableau II, expériences n°9 et 10) (108), qui sont largement inférieurs, aussi bien pour la vitesse de production que pour le rendement en hydrogène, à ceux obtenus avec le platine colloïdal (101, 102) ont d'ailleurs conduit rapidement à l'abandon de PtO_2 comme catalyseur redox dans les systèmes modèles de photoréduction de l'eau.

La mise au point par deux groupes de chercheurs d'un système modèle de photooxydation de l'eau par la lumière visible a cependant redonné de l'intérêt pour ces oxydes métalliques (164,120,165,119,166,163).

Le principe du système modèle de photooxydation de l'eau décrit par ces auteurs, composé de $Ru(bipy)_3^{2+}$ comme espèce absorbant l'énergie lumineuse, de $Co(NH_3)_5\,C\ell,C\ell_2$ comme accepteur d'électron et d'un oxyde métallique (RuO_2, IrO_2, MnO_2...) comme catalyseur d'oxydoréduction est le suivant.
La première étape est la production, sous l'action de la lumière, de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ (voir à ce sujet, chapitre II, paragraphe II.3.2.). Cet état excité peut soit se désactiver par luminescence (réaction (III.3)), soit transférer un électron au complexe de Co^{III} ($Co(NH_3)_5C\ell$, $C\ell_2$) (réaction III.4) pour donner le complexe de ruthénium oxydé $Ru(bipy)_3^{3+}$ et le complexe de cobalt réduit ($k_q = 9{,}3.10^8\ M^{-1}.s^{-1}$ (167)).

$$Ru(bipy)_3^{2+} \xrightleftharpoons{h\nu} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad (III.3)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + Co(NH_3)_5C\ell^{2+} \xrightarrow[k_q]{} Ru(bipy)_3^{3+} + Co(NH_3)_5\,C\ell^{1+} \quad (III.4$$

Le complexe $Co(NH_3)_5\ C\ell^{1+}$, n'est pas stable et se décompose rapidement (réaction (III.5)) rendant ainsi impossible la réaction de retour (réaction (III.6)).

$$Co^{II}(NH_3)_5\ C\ell^{1+} + 5H^+ \longrightarrow Co^{2+} + 5\ NH_4^+ + C\ell^- \qquad (III.5)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + Co(NH_3)_5\ C\ell^{1+} \longrightarrow Ru(bipy)_3^{2+} + Co(NH_3)_5\ C\ell^{2+} \qquad (III.6)$$

Cette décomposition irréversible du complexe de cobalt réduit aboutit à la stabilisation cinétique de $Ru(bipy)_3^{3+}$ qui peut ainsi être engagé dans d'autres réactions. Cette réaction est similaire à la réaction de décomposition irréversible du donneur d'électrons (EDTA) dans notre système modèle de photoréduction de l'eau qui avait également comme conséquence la stabilisation cinétique du radical cation $MV^{+\bullet}$ qui pouvait ensuite réagir sur l'eau pour donner de l'hydrogène (chapitre II).

Ces systèmes réalisant, l'un la photo-oxydation de l'eau et l'autre sa photoréduction, dont le fonctionnement n'est rendu possible que grâce à la décomposition rapide d'un composé (l'accepteur d'électron dans la photooxydation et le donneur d'électrons dans la photoréduction de l'eau) ont été appelés des systèmes sacrificiels.

Le complexe oxydé $Ru(bipy)_3^{3+}$, qui est thermodynamiquement capable d'oxyder l'eau ($E_o(Ru(bipy)_3^{3+}/Ru(bipy)_3^{2+})$ = + 1,27 v [64,76],) réagira donc avec l'eau pour donner de l'oxygène, cette réaction étant catalysée par des oxydes métalliques comme RuO_2, IrO_2, MnO_2 (réaction (III.7)).

$$4\ Ru(bipy)_3^{3+} + 2H_2O \xrightarrow{RuO_2} 4\ Ru(bipy)_3^{2+} + O_2 + 4\ H^+ \qquad (III.7)$$

L'oxyde de ruthénium qui est l'un des catalyseurs les plus efficaces pour l'oxydation de l'eau, a été utilisé sous plusieurs formes dans cette réaction : en masse [164 a, 119, 120, 165], déposé sur support [164 b], colloïdal [119,120, 165, 168] *.

Cet oxyde très utilisé industriellement comme électrode dans l'oxydation électrochimique de l'eau en oxygène et des ions chlorures en chlore, à cause de sa grande résistance à la corrosion et de sa faible surtension pour le dégagement d'O_2 ou de $C\ell_2$ [169,170], possède une autre propriété généralement

* voir aussi A. MILLS, M.L. ZEEMAN, J.C.S. Chem. Comm. , (1981) 948.

méconnue : sa très faible surtension pour le dégagement d'hydrogène qui est du même ordre de grandeur que celle du platine [171].

RuO_2, bien connu comme catalyseur d'oxydation, apparait donc également comme un possible catalyseur de réduction.

Nous avons utilisé l'oxyde de ruthénium comme catalyseur redox dans notre système modèle de photoréduction de l'eau. Deux types d'oxyde de ruthénium ont été utilisés : en poudre et déposé sur supports. Nous étudierons successivement les résultats obtenus avec les deux variétés de catalyseurs.

III.1.2.2. Etude du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$

III.1.2.2.1. Résultats

III.1.2.2.1.1. Oxyde de ruthénium en poudre

L'irradiation, en lumière visible, d'une solution (30 ml) de pH variable contenant 6.10^{-6} mole de $Ru(bipy)_3^{2+}$, $1,5.10^{-5}$ mole de methyl viologène, 6.10^{-3} mole d'EDTA et 3.10^{-5} mole de RuO_2 en poudre (Ventron, "soluble form") et préalablement dégazée,produit, après un temps d'induction variable, un dégagement gazeux qui, par analyse en C.P.V., se révèle être de l'hydrogène.

Le pH de la solution irradiée exerce une influence très forte sur le fonctionnement du système comme nous pouvons le voir dans le Tableau XXIV. Cette influence se fait sentir à la fois au niveau de la vitesse de dégagement et du volume total d'hydrogène produit quand la réaction a cessé spontanément. Le pH optimum de fonctionnement de ce système utilisant RuO_2 comme catalyseur redox est situé à pH = 5 comme pour le système utilisant le platine colloïdal décrit dans le chapitre II. Cependant, et contrairement au système utilisant le platine colloïdal , cet optimum n'est pas très marqué puisque les résultats obtenus à pH = 6 (Tableau XXIV , expérience n°3), aussi bien pour la vitesse de dégagement que pour le rendement en hydrogène, sont pratiquement identiques à ceux obtenus à pH = 5 (Tableau XXIV, expérience n°2). Un autre point important à relever dans cette étude en fonction du pH, est la mise en évidence d'un dégagement à pH = 8 (Tableau XXIV), expérience n°5) alors qu'avec le platine colloïdal aucune production d'hydrogène n'avait été observée à ce pH (Tableau II, expérience n°5).

L'étude par H.P.L.C. de la concentration en methyl viologène présent dans la solution en cours d'irradiation, réalisée pour les expériences n° 1 à 6 du Tableau XXV, montre, comme dans le système utilisant le platine colloïdal, une disparition progressive au cours du temps du methyl viologène, le dégagement d'hydrogène s'arrêtant quand tout le relais d'électron a été consommé (figure 22).

TABLEAU XXIV

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$: étude en fonction du pH [a].

n° d'expérience	pH	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé en ml	en mmoles	Turnover du MV^{2+}
1	4	1,5	14,2	0,63	42
2	5	2,6	23,1	1,03	69
3	6	2,6	21,6	0,96	64
4	7	1,2	9,3	0,41	27
5	8	0,2	3	0,13	9
6	8 [b]	0	0	0	0
7	9	0	0	0	0

a) Concentrations pour 30 ml de tampon : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; MV^{2+} : $1,5.10^{-5}$ mole; EDTA : 6.10^{-3} mole; RuO_2 : 4 mg (3.10^{-5} moles). Solution dégazée avant irradiation.

b) mêmes conditions que a) sans RuO_2.

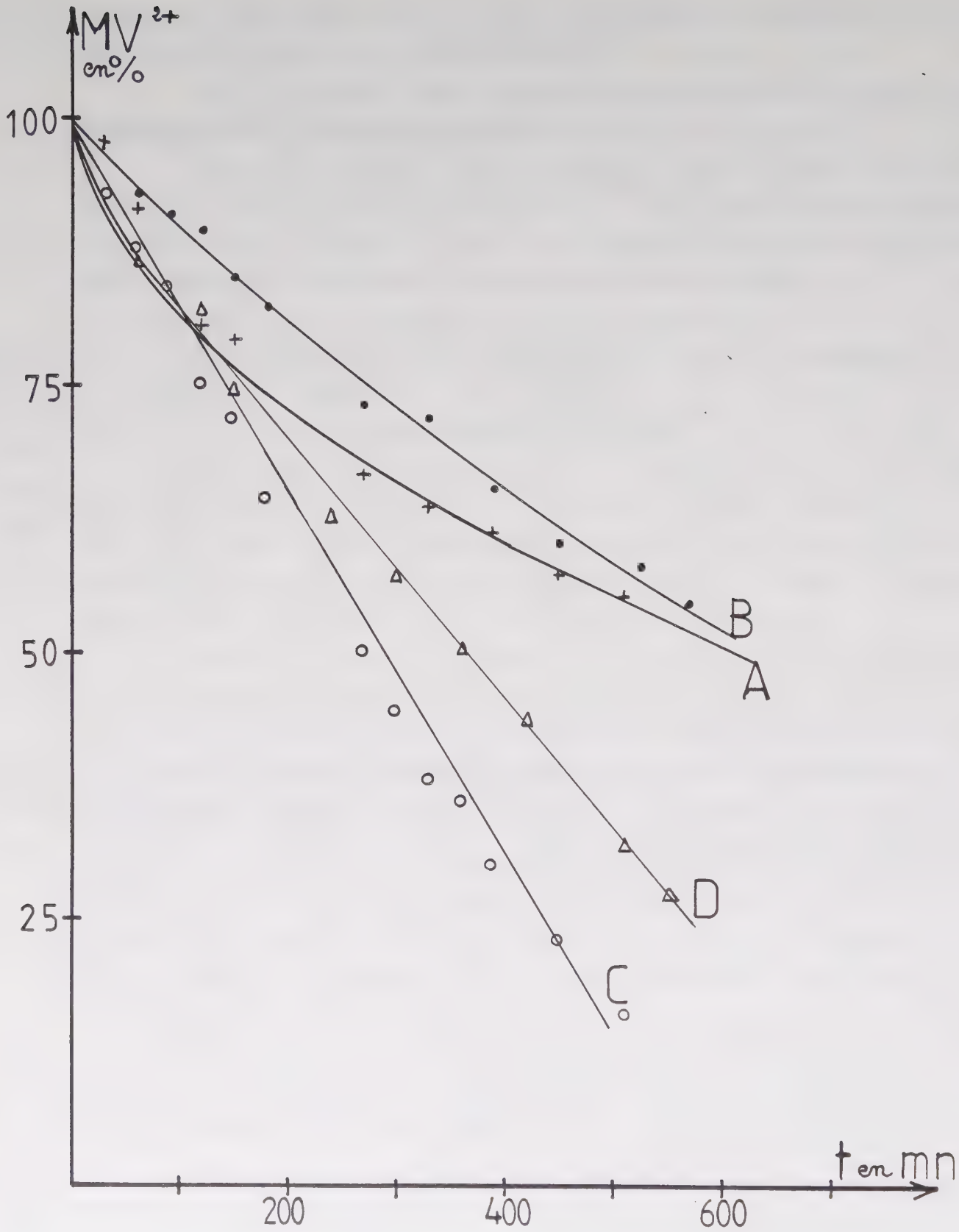


Figure 22 : Effet du pH sur la cinétique de disparition du méthyl viologène suivie par H.P.L.C. durant l'irradiation du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ (Tableau XXIV, expériences n°1, 2, 4, 5) (Courbe A : pH = 4 ; courbe B : pH = 5 ; courbe C : pH = 7 ; courbe D : pH = 8).

TABLEAU XXV

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$: effet de la concentration en oxyde de ruthénium [a].

n° d'expérience	RuO_2		Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
	en mg	en µmoles			
1	1	(7,5)	1,7	0,54	36
2	2	(15)	2	0,67	44
3	4	(30)	2,6	1,03	69
4	8	(60)	2,75	1,11	74
5	12	(90)	2,6	1,11	74
6	16	(120)	2,3	1,04	69
7	20	(150)	2,25	0,99	66
8	24	(180)	2,25	0,80	54

a) Concentrations pour 30 ml de tampon pH = 5 : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; MV^{2+} : $1,5.10^{-5}$ mole; EDTA : 6.10^{-3} mole. Solution dégazée avant irradiation.

Ainsi que le laissent apparaître les résultats regroupés dans la figure 22, la vitesse de disparition du methyl viologène dépend du pH de la solution irradiée, cette disparition étant plus rapide aux pH basiques qu'aux pH acides. Cependant cet effet de pH est beaucoup moins marqué que dans le système utilisant le platine colloïdal comme nous pouvons le voir en comparant les figures 8 et 9 à la figure 22.

Examinons à présent l'effet de la concentration en oxyde de ruthenium sur la production d'hydrogène par le système modèle de photoréduction de l'eau, cette étude étant réalisée à pH = 5 pour bénéficier des conditions les plus favorables de fonctionnement. Les vitesses de formation et les volumes d'hydrogène obtenus pour huit concentrations différentes de RuO_2 sont regroupés dans le Tableau XXV. Les vitesses de production d'H_2 varient avec la quantité de RuO_2 présent dans la solution irradiée. Pour des quantités croissantes d'oxyde de ruthénium, la vitesse augmente d'abord, puis un plateau est atteint rapidement. A ce moment, pour une large gamme de concentration (entre 3.10^{-5} et 9.10^{-5} mole de RuO_2 pour 30 ml de solution) la vitesse de production d'H_2 reste stable. Enfin pour des concentrations plus fortes (> 12.10^{-5} mole de RuO_2 pour 30 ml), la vitesse décroit très lentement.

Si nous nous intéressons maintenant aux volumes d'hydrogène obtenus dans ces mêmes expériences (Tableau XXV), nous voyons que la variation de la quantité d'hydrogène produit après arrêt de la réaction en fonction de la concentration en RuO_2 est strictement parallèle à celle obtenue pour la vitesse de formation d'H_2. En effet, pour une large gamme de concentration en oxyde de ruthénium (entre 3.10^{-5} et 12.10^{-5} moles pour 30 ml de solution, le rendement en hydrogène reste constant et ne diminue légèrement que pour des quantités plus importantes de catalyseur. L'existence de ce plateau aussi bien pour les vitesses de formation que pour les rendements en hydrogène indique une limitation par d'autres réactions que celles mettant en jeu le catalyseur. C'st un résultat très différent de celui obtenu avec le platine colloïdal pour lequel une courbe à optimum avait été trouvée.

III.1.2.2.1.2. Oxyde de ruthénium déposé sur support

Les résultats que nous venons de présenter, obtenus dans l'étude du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ en poudre, montrent que l'oxyde de ruthénium est un catalyseur très efficace pour la réduction de l'eau. Cependant, le principal

inconvénient du catalyseur utilisé dans cette étude et qui reflète la faible surface spécifique de cet oxyde de ruthénium en poudre*, se situe au niveau des fortes concentrations de RuO_2 nécessaires au fonctionnement optimum (de l'ordre de 2.10^{-3} M, à comparer avec la concentration optimum en platine colloïdal, 2.10^{-5} M, pour le système décrit dans le chapitre II).

Le problème général posé en catalyse hétérogène par la faible surface spécifique des catalyseurs en poudre a conduit à la mise au point de catalyseurs supportés. Cette technique, utilisée pour accroître la surface spécifique du catalyseur, consiste à déposer l'espèce catalytiquement active (métal, oxyde, ...) sur un support inerte de grande surface spécifique (alumine, silice, zéolite) assurant ainsi une meilleure dispersion de l'espèce catalytique par rapport au catalyseur en poudre.

Pour obtenir des catalyseurs de plus grandes surfaces spécifiques que RuO_2 en poudre, nous avons préparé trois types de catalyseurs supportés à base d'oxyde de ruthénium : (i) RuO_2 déposé sur zéolite, (ii) RuO_2 déposé sur oxyde de titane, (iii) RuO_2 et IrO_2 codéposés sur zéolite.

Ces catalyseurs ont été préparés suivant [164b, 172] par décomposition à 200°C et en présence d'air de chlorure de ruthénium, $RuCl_3$ (ou d'un mélange $RuCl_3$ et H_2IrCl_6) adsorbé sur zéolite ou sur oxyde de titane.

Ces catalyseurs supportés sont analogues à ceux initialement préparés par Lehn, Sauvage et Ziessel qui les avaient utilisés exclusivement comme catalyseurs d'oxydation de l'eau [164 b].

Les vitesses de formation et les rendements en hydrogène obtenus en irradiant le système de référence décrit précédemment (paragraphe III.1.1.) en présence de quantités variables des différents catalyseurs supportés sont reportés dans le Tableau XXVI.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans les mêmes conditions avec l'oxyde de ruthénium en poudre (Tableau XXV) ne laisse pas apparaître de différences notables tant au niveau des vitesses de production que des rendements en hydrogène.

---

* Une détermination récente de la surface spécifique de RuO_2 (Ventron, soluble form) par B.E.T., a été réalisée par Kiwi et Grätzel qui ont trouvé 0,6 $m^2.g^{-1}$ [170].

TABLEAU XXVI

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$: effet de la concentration et du type de catalyseur[a].

n° d'expérience	Catalyseur en mg	Catalyseur oxyde métallique (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du MV^{2+}
1 A[b]	40	15	1,8	0,92	61
1 B[c]	20	7,5	2,4	0,67	45
2 B	40	15	2,6	1,11	74
1 C[d]	10	5,7	2,6	0,76	51
2 C	20	11,4	3	1,12	75
3 C	30	17,1	3,1	1,24	83
4 C	40	22,8	2,7	1,33	89

a) voir note a) du Tableau XXV

b) RuO_2 déposé sur zéolite ($3,8.10^{-4}$ mole de RuO_2 pour 1 g de zéolite).

c) RuO_2 déposé sur oxyde de titane ($3,8.10^{-4}$ mole de RuO_2 pour 1 g de TiO_2).

d) RuO_2/IrO_2 déposés sur zéolite ($3,8.10^{-4}$ mole de RuO_2 et $1,9.10^{-4}$ mole de IrO_2 pour 1g de zéolite).

De même, l'évolution de la vitesse de production et du rendement en hydrogène en fonction de la concentration en catalyseur supporté (RuO_2/IrO_2 sur zéolite) présente un caractère similaire à celle obtenue dans l'étude avec RuO_2 en poudre. En effet, dans les deux cas, la vitesse et le rendement en hydrogène augmentent pour des concentrations croissantes de catalyseurs puis, au delà d'une certaine concentration, un plateau est atteint, la vitesse et le rendement demeurant inchangés (Tableau XXVI , expérience n° 1 c à 4 c; Tableau XXV, expériences n° 1 à 8).

La seule différence entre ces deux catalyseurs, RuO_2 en poudre et RuO_2/IrO_2 sur zéolite, se situe , comme nous l'avions espéré, au niveau des concentrations de catalyseurs nécessaires au fonctionnement optimum du système. En effet, pour le catalyseur supporté, la concentration totale en oxydes nécessaire à ce fonctionnement optimum est de 4.10^{-4} M alors que pour RuO_2 en poudre elle était de 2.10^{-3} M .

Les résultats obtenus en utilisant l'oxyde de ruthénium (en poudre ou supportés) comme catalyseurs redox dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA$ sont très différents de ceux du platine colloïdal (chapitre II) comme le montrent les études réalisées en fonction du pH et de la concentration en catalyseur redox.

Nous pouvons penser, puisque tous les autres composants n'ont pas été changés, que ces résultats différents sont le reflet d'une propriété liée au catalyseur employé ici, l'oxyde de ruthénium.

Nous allons donc examiner maintenant quelles propriétés différencient ce catalyseur du platine colloïdal utilisé précédemment.

III.1.2.2.2. Discussion

Le fonctionnement du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ se distingue de celui du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/Pt$ colloïdal sur deux points essentiels que nous venons d'étudier : (i) l'effet du pH de la solution irradiée et (ii) l'influence de la concentration en catalyseur redox.

Au cours de l'étude du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/Pt$ colloïdal nous avions pu établir que les effets du pH et de la concentration en platine colloïdal observés étaient liés principalement à l'existence de la réaction d'hydrogénation du méthyl viologène catalysée par le platine colloïdal (chapitre II). Dans ces conditions, nous pouvons proposer une hypothèse raisonnable pour expliquer les

différences constatées entre les deux systèmes : l'oxyde de ruthénium n'est pas un catalyseur d'hydrogénation pour le methyl viologène.

A l'aide d'expériences simples, non photochimiques, nous avons donc tent de vérifier cette hypothèse.

III.1.2.2.2.1. Tentatives d'hydrogénation catalytique du methyl viologène en présence de RuO_2.

Nous avons placé sous hydrogène (1 atmosphère) , une solution de tampon pH = 5, 6 ou 8 contenant 1,5 10^{-5} mole de methyl viologène et 3.10^{-5} mole d'oxyde de ruthénium et nous avons suivi par H.P.L.C.l'évolution, en fonction du temps, de la quantité de méthyl viologène présent dans la solution.

Cette évolution dépend très fortement du pH de la solution. A pH = 5, après un temps d'induction de plusieurs heures pendant lequel aucune évolution est notée (il reste 96% du methyl viologène après huit heures d'hydrogénation), la disparition du methyl viologène commence et, après vingt quatre heures, pratiquemen tout le relais d'électron a disparu (il reste 10% du methyl viologène après 24 heures)* . Par contre, quand la même réaction est réalisée à pH = 6 ou 8, la quantité de methyl viologène présent dans la solution après quarante huit heures d'hydrogénation est 90% de la quantité initiale à pH = 6 et 60% à pH = 8. L'oxyde de ruthénium n'est donc pas, contrairement au platine colloïdal, un catalyseur d'hydrogénation pour le methyl viologène pour des pH supérieurs ou égaux à 6. Un autre point différencie encore ces deux catalyseurs redox. Au cours des réactions d'hydrogénation du methyl viologène catalysées par le platine colloïdal, nous avions vu, qu'à pH = 7, une solution contenant MV^{2+} et du platine colloïdal placée sous hydrogène prenait immédiatement la coloration bleue caractéristique du radical-cation $MV^{+\bullet}$. Ceci nous avait permis de montrer que le platine colloïdal catalysait l'équilibre (III.8) :

$$MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \underset{\leftarrow}{\overset{Pt}{\rightarrow}} MV^{+\bullet} + H^+ \qquad (III.8)$$

Dans les mêmes conditions, mais en présence d'oxyde de ruthénium, aucune coloration de la solution par le radical cation $MV^{+\bullet}$ n'apparait. L'oxyde de ruthénium est donc incapable de catalyser l'équilibre (III.8), ce résultat reflètant certainement l'inaptitude de cet oxyde à dissocier la molécule d'hydrogène (171 b).

* Les catalyseurs au ruthénium présentent très fréquemment de telles périodes d'induction (référence 139, page 15).

L'oxyde de ruthenium catalyse donc la réaction (III.9) :

$$MV^{+\bullet} + H^+ \xrightarrow{RuO_2} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (III.9)$$

mais n'est pas (au moins pour des pH $\geqslant$ 6) un catalyseur d'hydrogénation pour le methylviologène (réaction (III.10)).

$$MV^{2+} + H_2 \xrightarrow{RuO_2} \text{MV hydrogéné} \qquad (III.10)$$

Nous avons vu précédemment que le methyl viologène était détruit en cours d'irradiation (figure 22) et que la réaction de production d'hydrogène s'arrêtait encore spontanément par manque de relais d'électron.

Puisque RuO_2 n'est pas capable de catalyser l'hydrogénation du methyl viologène, il se pose donc le problème de l'identification de la réaction de destruction affectant le methyl viologène durant l'irradiation du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$.

Parmi les nombreuses hypothèses possibles, la plus simple à envisager et à tester est celle d'une modification de l'oxyde de ruthénium en cours d'irradiation, cette modification transformant le catalyseur originellement inactif dans l'hydrogénation du methyl viologène en uneespèce nouvelle catalytiquement active vis à vis de cette réaction.

III.1.2.2.2.2. Recyclage du catalyseur d'oxydoréduction

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé quelques expériences d'irradiation au cours desquelles les mêmes catalyseurs d'oxydoréduction ont été utilisés à plusieurs reprises.

Deux séries d'expériences avec recyclage du catalyseur redox ont été conduites.

Dans un premier type d'expériences, l'oxyde de ruthénium a été isolé de la solution irradiée après la fin de la réaction (quand le dégagement d'H_2 a cessé spontanément) par centrifugation puis, après lavage et séchage à 110°C (voir

TABLEAU XXVII

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$: utilisation de catalyseurs recylés [a].

n° d'expérience	pH	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé en ml	Volume d'H_2 formé en mmoles	Turnover du MV^{2+}
1 A[a]	5	2,6	23,1	1,03	69
2 A[b] a)	5	3	23	1,02	68
3 A[c] a)	5	3	23,2	1,03	69
1 B[a]	5	2,6	23,1	1,03	69
2 B[d]	5	2,1	19,7	0,88	58
1 C[a]	6	2,6	21,6	0,96	64
2 C[d]	6	1,85	14,6	0,65	43

a) Concentrations pour 30 ml de tampon : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; MV^{2+} : $1,5.10^{-5}$ mole EDTA : 6.10^{-3} mole; RuO_2 : 3.10^{-5} mole. Solution dégazée avant irradiation.

b) L'oxyde de ruthénium utilisé dans l'expérience 1 A est séparé par centrifugation, lavé, séché à 110°C, puis réutilisé comme catalyseur dans une nouvelle irradiation.

c) L'oxyde de ruthénium utilisé dans l'expérience 2 A est séparé par centrifugation, lavé, séché à 110°C, puis réutilisé comme catalyseur dans une nouvelle irradiation.

d) Après l'arrêt spontané du dégagement d'H_2 (expériences 1 B ou 1 C), 1 ml de tampon contenant $1,5.10^{-5}$ mole de MV^{2+} est injecté dans la solution. Après dégazage, une nouvelle irradiation est réalisée.

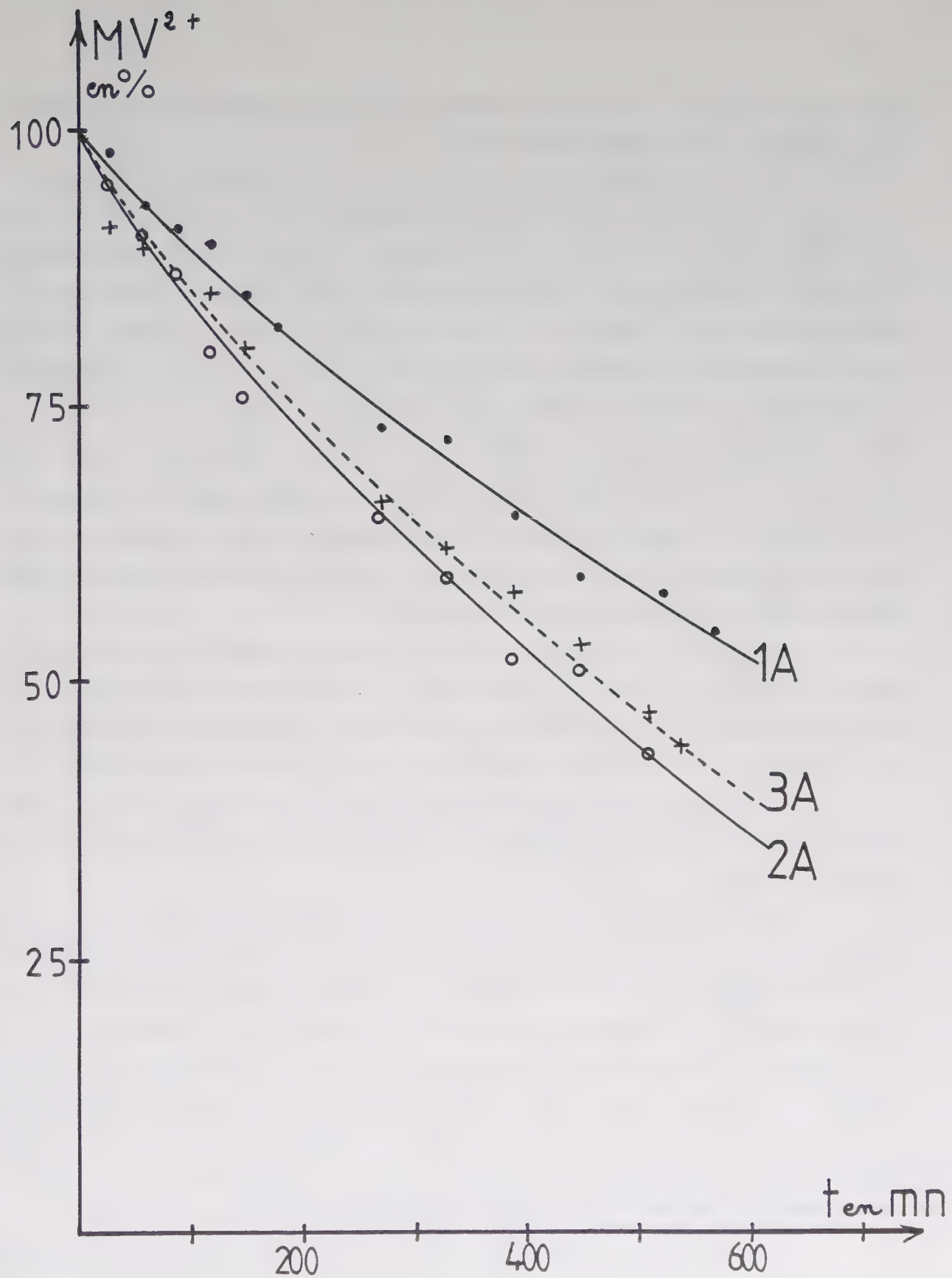


Figure 23 : Utilisation de catalyseurs recyclés dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ effet sur la cinétique de disparition du methyl viologène. (Courbe 1.A. : première utilisation du catalyseur; expérience n° 1.A., Tableau XXVII) (Courbe 2.A. : deuxième utilisation du catalyseur; expérience n° 2.A, Tableau XXVII) (Courbe 3.A. : troisième utilisation du catalyseur ; expérience n° 3.A., Tableau XXVII).

partie expérimentale) a été utilisé dans une nouvelle réaction d'irradiation, cette opération étant répétée deux fois.

Les résultats obtenus au cours des trois irradiations successives utilisant le même échantillon d'oxyde de ruthénium sont regroupés dans le Tableau XXVII (expériences n° 1 A à 3 A). Les vitesses de production et les rendements en hydrogène obtenus pour les trois irradiations sont très similaires ce qui semble montrer que le catalyseur n'évolue pas au cours des réactions. Une confirmation supplémentaire peut être trouvée dans l'examen des courbes représentant l'évolution, en fonction du temps, de la quantité de méthyl viologène présent dans la solution irradiée. Nous voyons en effet dans la figure 23 que les courbes 1 A, 2 A et 3 A représentant la disparition de MV^{2+} en fonction du temps dans les expériences n° 1 A, 2 A et 3 du Tableau XXVII, sont pratiquement superposées. Les cinétiques de disparition du methyl viologène sont donc les mêmes, ce qui montre clairement que le catalyseur redox n'a pas subi de transformations importantes au cours de ces réactions successives.

Cependant, la technique utilisée dans cette étude pour recycler le catalyseur provoque la mise en contact avec l'air de l'oxyde de ruthénium. Il est donc possible qu'une éventuelle espèce catalytique nouvelle produite au cours de l'irradiation soit détruite pendant le processus de recyclage employé ici.

Pour lever cette ambiguité, nous avons donc réalisé d'autres expériences dans lesquelles le recyclage du catalyseur ne nécessite pas une mise en contact avec l'air.

Nous avons dans une première étape irradié une solution (pH = 5 ou 6) contenant, pour 30 ml, 6.10^{-6} mole de $Ru(bipy)_3^{2+}$, $1{,}5.10^{-5}$ mole de methyl viologèn 6.10^{-3} mole d'EDTA et 3.10^{-5} mole de RuO_2, la réaction étant poursuivie jusqu'à l'arrêt spontané du dégagement d'hydrogène (Tableau XXVII, expériences n° 1 B et 1 C). Pour ces deux réactions, l'évolution, en fonction du temps, de la quantité de methyl viologène présent a été suivie par H.P.L.C. (figure 24, courbes 1B et 1C) La réaction s'arrêtant par manque de methyl viologène, nous avons donc, dans une deuxième étape, injecté dans la solution irradiée précédemment 1 ml de tampon (pH = 5 ou 6) contenant $1{,}5.10^{-5}$ mole de methyl viologène.

Une seconde irradiation a alors été réalisée; les résultats obtenus dans cette deuxième étape sont regroupés dans le Tableau XXVII (expériences n° 2 B et 2 C) pour les vitesses de production et les rendements en hydrogène et dans la figure 24 (courbes 2 B et 2 C) pour les cinétiques de disparition du methyl viologène en fonction du temps.

La comparaison des résultats obtenus dans ces irradiations successives

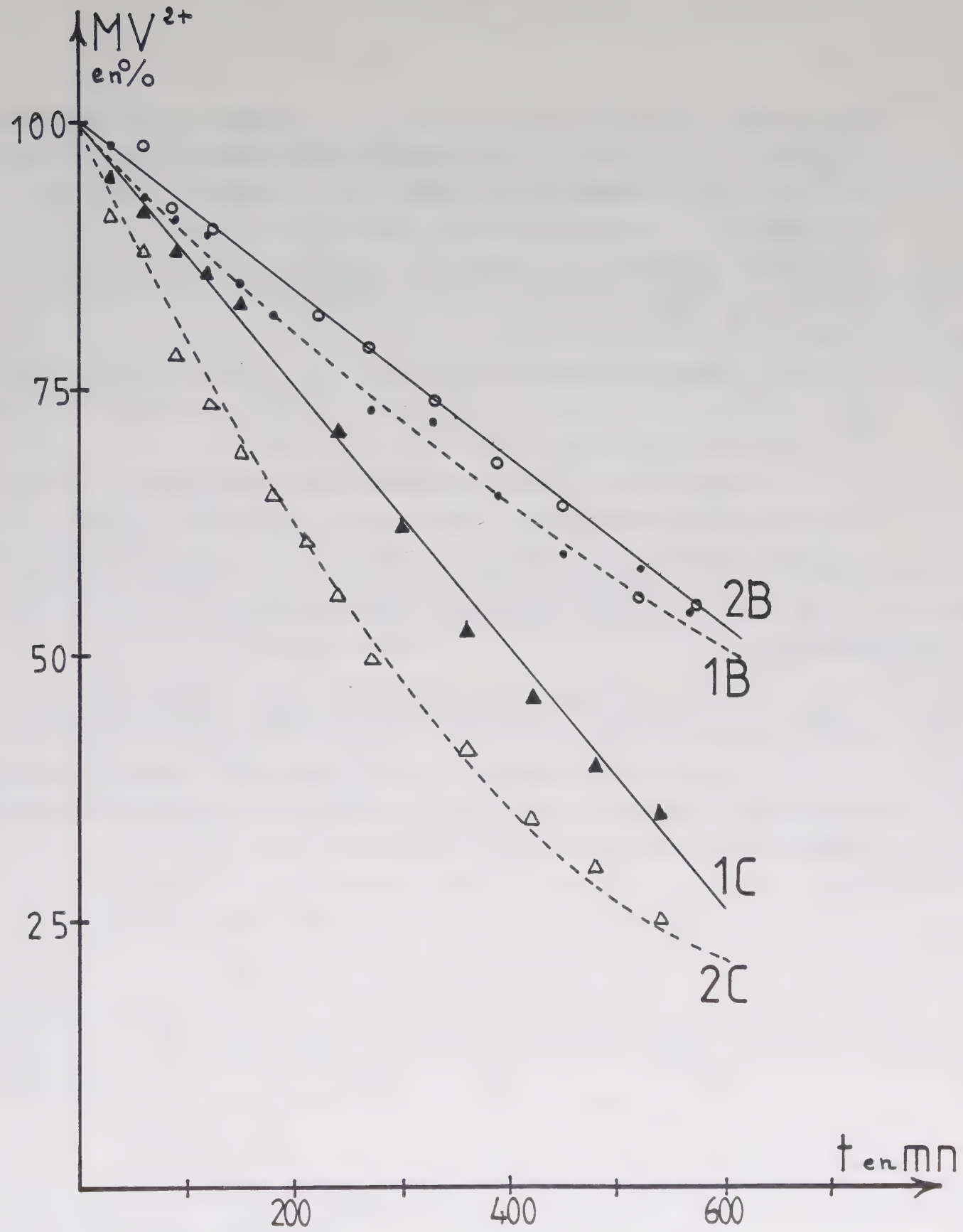


Figure 24 : Utilisation de catalyseurs recyclés dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ effet sur la cinétique de disparition du methyl viologène (pH = 5; courbes 1.B. et 2.B. : expériences 1.B. et 2.B. du Tableau XXVII) (pH = 6; courbes 1.C. et 2.C. : expériences 1.C. et 2.C. du Tableau XXVII).

(Tableau XXVII, expériences n° 1 B, 2 B et 1 C, 2 C) montre que les vitesses de production et les rendements en hydrogène dans les deuxièmes irradiations sont très sensiblement inférieurs à ceux obtenus dans les premières irradiations. Ce phénomène, s'il est le reflet d'une transformation du catalyseur en cours d'irradiation conduisant à la création d'une espèce catalytique nouvelle capable d'hydrogéner le methyl viologène, doit se retrouver au niveau des cinétiques de disparition du methyl viologène.

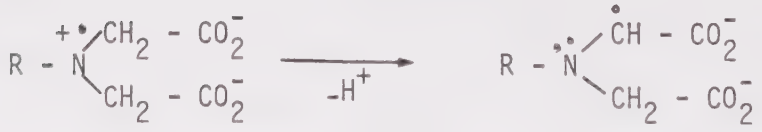
L'examen des courbes (1 B, 2 B) et (1 C , 2 C) de la figure 24 montre qu'il n'en est rien, la disparition du methyl viologène se faisant à des vitesses très comparables dans les deux irradiations successives*.

L'oxyde de ruthénium ne subit donc pas de transformations notables au niveau de ses propriétés catalytiques, au moins pour ce qui concerne son aptitude à catalyser l'hydrogénation du methyl viologène. La première hypothèse que nous avions formulée pour expliquer la disparition du methyl viologène lors de l'irradiation du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ ne semble donc pas vérifiée.

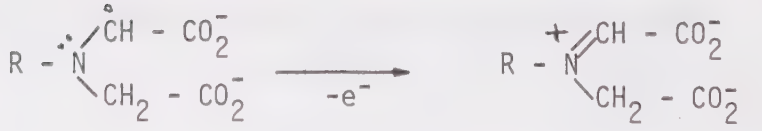
D'autres mécanismes de destruction du methyl viologène, faisant intervenir les nombreux radicaux formés en cours d'irradiation sont envisageables.

Considérons par exemple le schéma d'oxydation de l'EDTA que nous avons proposé dans le paragraphe (II.3.3.2.1.) et dont nous rappelons les principales étapes ci-dessous (réactions (II.35) à (II.38)) :

(II.35)



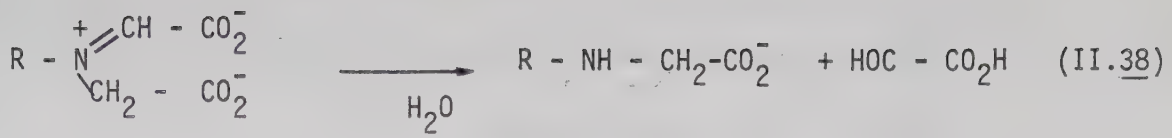
(II.36)



(II.37)

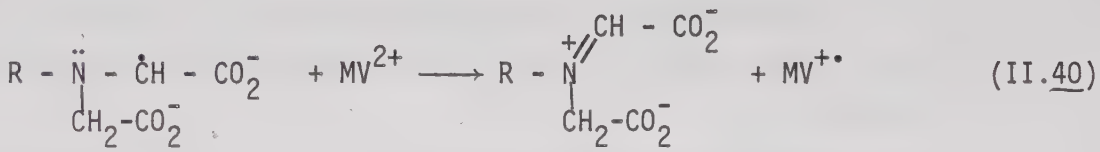
---

* Les différences relevées au cours des 2 irradiations successives au niveau des vitesses et des rendements en H_2 peuvent vraisemblablement s'expliquer par l'accumulation des produits de dégradation divers provenant de l'EDTA et du methyl viologène qui pourront empoisonner le catalyseur redox ou intervenir dans des réactions parasites diverses concurrençant la suite normale des réactions.



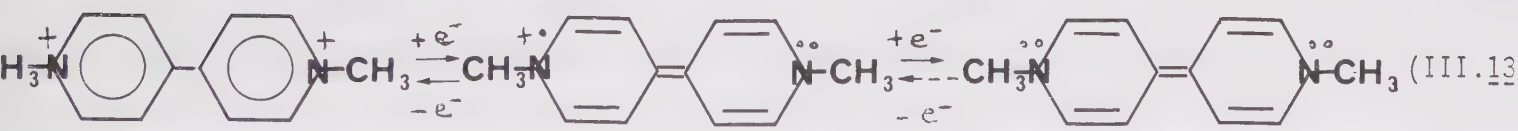
(II.38)

L'étude, étape par étape, du mécanisme global de la réaction conduisant à la production d'hydrogène, réalisée par spectroscopie par éclair-laser (paragraphe II.3.2.), nous avait permis, entre autre, de montrer que le radical formé dans la réaction (II.36) était capable de réduire le methyl viologène (réaction II.40).



(II.40)

D'autres réactions similaires conduisant, elles, à la destruction du methyl viologène peuvent être envisagées à partir des radicaux invoqués ci-dessus qui sont de puissants réducteurs [97, 117, 86, 162]. Des réactions de couplage entre les radicaux formés dans la réaction (II.36) et le radical cation $MV^{+\bullet}$ sont envisageables ainsi que la réduction du radical cation par ces mêmes radicaux. En effet, le methyl viologène qui accepte facilement un électron pour donner le radical cation $MV^{+\bullet}$ ($E(MV^{2+}/MV^{+\bullet}) = -0,44$ v) peut subir une deuxième réduction monoélectronique pour conduire à l'espèce totalement réduite neutre MV^{o} ($E(MV^{+\bullet}/MV^{o}) = -0,77$ v [90]) (réaction (III.13)), la réversibilité de cette deuxième réaction de réduction en milieu aqueux étant très mauvaise à cause de l'insolubilité de MV^{o} dans l'eau [90].



(III.13

La mise en évidence directe de l'existence dans notre système de telles réactions conduisant effectivement à la destruction du methyl viologène n'est pas facile à réaliser.

Une vérification indirecte de cette hypothèse concernant le mécanisme de destruction du methyl viologène pourra cependant être réalisée si nous montrons que le relais d'électron est stable dans des conditions de fonctionnement identique à celles trouvées dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ sous irradiation

mais excluant seulement la possibilité de réactions entre des radicaux dérivés de l'EDTA et le methyl viologène.

III.1.2.2.2.3. Electrochimie

La production des radicaux dérivés de l'EDTA étant étroitement liée au cycle photochimique complexe (décrit dans le chapitre II) qui conduit à la production du radical-cation $MV^{+\bullet}$, il importe de remplacer ces étapes photochimiques par un autre processus permettant la génération du radical cation $MV^{+\bullet}$ en l'absence d'EDTA.

La technique la plus simple permettant la production du radical cation $MV^{+\bullet}$, que nous avons d'ailleurs utilisée précédemment (paragraphe II.3.4.2.), est l'électrochimie.

Nous avons donc étudié la stabilité du methyl viologène à différents pH (6, 8, 9) dans le système simplifié MV^{2+}/RuO_2. L'hydrogène est produit par la réaction habituelle (réaction (III.9)) entre le radical cation $MV^{+\bullet}$ formé ici électrochimiquement et l'eau, catalysée par l'oxyde de ruthénium.

$$MV^{+\bullet} + H^+ \xrightarrow{RuO_2} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad \text{(III.9)}$$

La réduction électrochimique du methyl viologène en son radical cation est réalisée sur électrode de mercure dans une cellules d'électrolyse constituée de deux compartiments indépendants reliés par un pont d'agar- agar (voir partie expérimentale), le compartiment cathodique étant relié à la burette automatique utilisée dans les irradiations pour mesurer le volume d'hydrogène dégagé.

L'électrolyse (à - 0,7 v par rapport à une électrode au calomel), après dégazage à l'argon, d'une solution de methyl viologène (3.10^{-5} mole) dans 60 ml de tampon pH = 6 contenant $1,5.10^{-4}$ mole d'oxyde de ruthénium, provoque la production du radical cation $MV^{+\bullet}$ (coloration en bleu du compartiment cathodique) et un dégagement d'hydrogène, résultant de la réaction (III.9), qui peut être suivi grâce à la burette automatique.

L'étude, par H.P.L.C., de la quantité de methyl viologène présent dans la solution en cours de réaction, montre, comme dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ sous irradiation, une disparition progressive au cours du temps du methyl viologène (figure 25, courbe A).

La même réaction réalisée pour deux autres pH (pH = 8 et pH = 9), donne des résultats différents. Dans la réaction d'électrolyse à pH = 8, le methyl

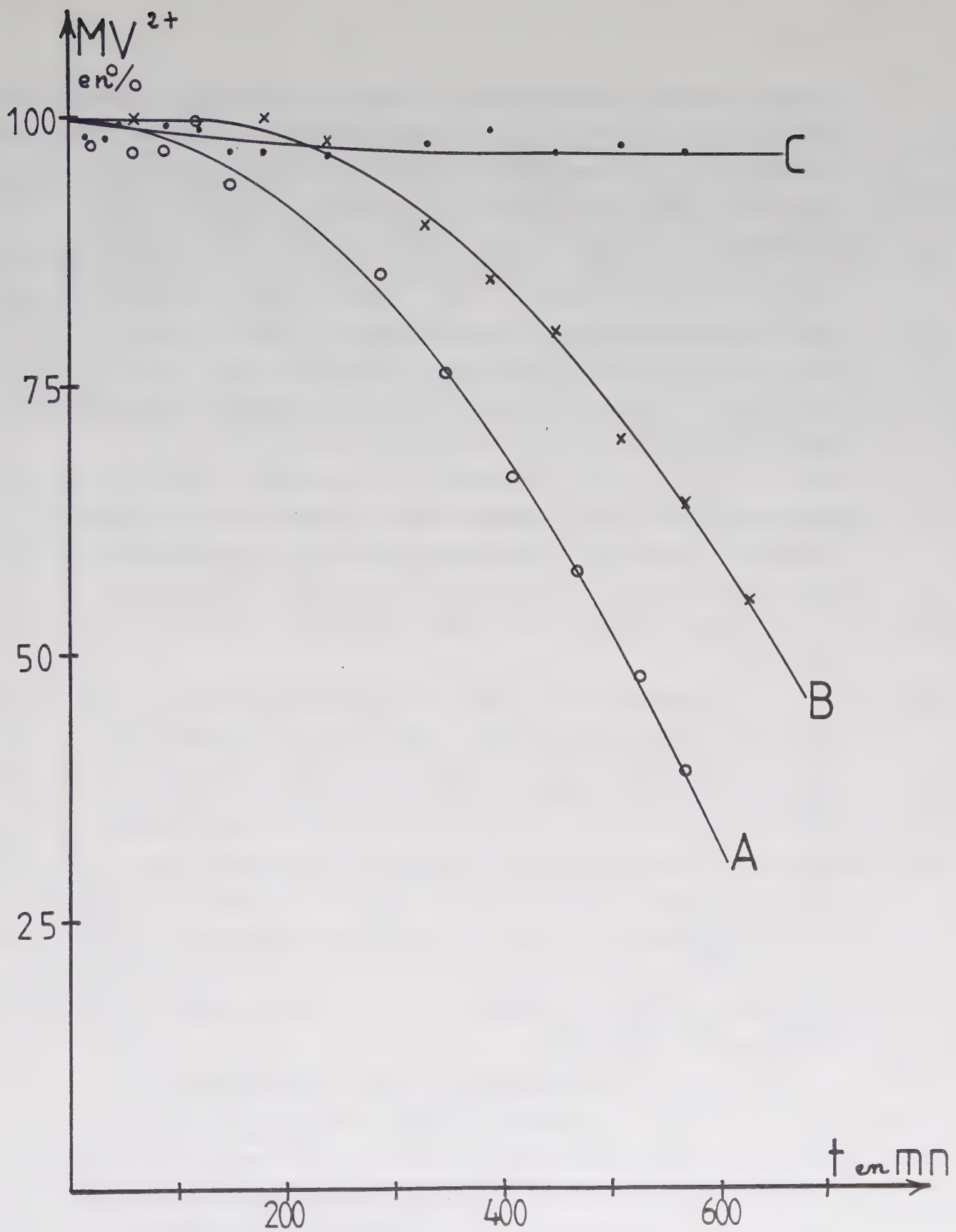


Figure 25 : Effet du pH sur la stabilité du methyl viologène dans le système MV^{2+}/RuO_2 électrolysé à -0,7 v (par rapport à S.C.E.) (courbe A : pH = 6; courbe B : pH = 8; courbe C : pH = 9).

viologène disparait progressivement au cours de la réaction (figure 25, courbe B) comme à pH = 6, alors qu'à pH = 9 la concentration en methyl viologène demeure constante durant toute la durée de la réaction (figure 25, courbe C). Les résulta obtenus dans cette étude tendent donc à infirmer l'hypothèse que nous avions fait sur le mécanisme de destruction du methyl viologène dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ sous irradiation, qui faisait intervenir des radicaux liés à l'oxydation de l'EDTA . En effet le methyl viologène n'est pas stable, même en leur absence. Plus précisément, même si un mécanisme de destruction du methyl viologène passe par des réactions avec des radicaux de l'EDTA (ce que nous ne pouvons pas prouver), d'autres mécanismes de destruction ont lieu comme le montrent les expériences électrochimiques.

Il se pose donc, à ce point, le problème de l'identification de la réaction de destruction affectant le methyl viologène dans les expériences électrochimiques. Le premier renseignement apporté par ces expériences électrochimiques est que cette réaction dépend, directement ou indirectement, du pH du milieu puisque la destruction du methyl viologène a lieu à pH = 6 et 8 , mais pas à pH = 9.

La comparaison des résultats obtenus en fonction du pH dans les expériences électrochimiques avec ceux recueillis dans les expériences d'irradiations du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ (Tableau XXIV) , montre une convergence entre ces deux études. Nous voyons en effet, qu'en électrochimie, le méthyl viologène est instable jusqu'à pH = 8 puis stable au-dessus, ce pH correspondant, dans les expériences d'irradiation, au pH limite pour lequel une production d'hydrogène est observée (Tableau XXIV, expérience n°5). Cependant, avant d'aller plus loin dans l'étude de la réaction de destruction du methyl viologène dans les expériences électrochimiques il est important de comprendre le mécanisme de production d'hydrogène à pH = 8 dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ sous irradiation.

III.1.2.2.2.4. Production photochimique d'hydrogène à pH = 8

Le dégagement d'hydrogène lors de l'irradiation du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ à pH = 8, est un résultat qui semble à priori surprenant si nous comparons le potentiel redox standard du couple $MV^{2+}/MV^{+\bullet}$, E_o = - 0,44 v (indépendant du pH) au potentiel redox standard de l'eau à pH = 8, E_o (pH = 8) = - 0,472 v . Cependant, cette production d'hydrogène semble bien due à la réaction du radical cation $MV^{+\bullet}$ avec l'eau catalysée par RuO_2 puisque

(i) la production d'hydrogène cesse quand tout le methyl viologène a été consommé (dans l'expérience n°5, Tableau XXIV; courbe E, figure 25), (ii) en l'absence de RuO_2 aucun dégagement d'hydrogène n'est noté (expérience n°6, Tableau XXIV). Quelques considérations thermodynamiques élémentaires peuvent cependant nous permettre de comprendre pourquoi ce système fonctionne encore à pH = 8.

En effet, la réaction de production d'hydrogène (réaction (III.14)) résultant de la réduction de l'eau par $MV^{+\bullet}$ catalysée par un catalyseur redox, peut être considérée comme la somme de deux demi-réactions (réactions (III.15) et (III.16)) auxquelles nous pouvons associer des potentiels d'oxydoréduction (potentiels de Nernst), E (III.15) = E_o ($MV^{2+}/MV^{+\bullet}$) + 0,059 log $\frac{[MV^{2+}]}{[MV^{+\bullet}]}$ et E(III.16) = - 0,059 pH (le potentiel redox standard E_o ($MV^{2+}/MV^{+\bullet}$) n'est bien sûr, et par définition qu'un cas particulier où $[MV^{+\bullet}] = [MV^{2+}]$).

$$MV^{+\bullet} \rightleftharpoons MV^{2+} + e^- \qquad \text{(III.15)}$$

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 \qquad \text{(III.16)}$$

$$MV^{+\bullet} + H^+ \xrightleftharpoons{cat} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad \text{(III.14)}$$

Si nous nous plaçons à pH = 8, l'équilibre (III.14) sera réalisé si

$$E\ (III.16) = E\ (III.15), \overset{soit}{\checkmark} E_o\ (MV^{2+}/MV^{+\bullet}) + 0{,}059 \log \frac{[MV^{2+}]}{[MV^{+\bullet}]} = -\ 0{,}472\ v.$$

Comme E_o ($MV^{2+}/MV^{+\bullet}$) = -0,44 v, nous pouvons donc calculer la fraction du methyl viologène présente à l'état oxydé ou à l'état réduit à l'équilibre, à pH = 8.

Nous avons $\log \frac{[MV^{2+}]}{[MV^{+\bullet}]} = -\frac{0{,}032}{0{,}059} = -\ 0{,}54$, d'où $\frac{[MV^{2+}]}{[MV^{+\bullet}]} = 0{,}286$. Le methyl viologène est donc, à l'équilibre, à 77% sous la forme réduite $MV^{+\bullet}$ et à 23% sous la forme oxydée MV^{2+}.

Considérons maintenant le cas du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$ à pH = 8. Sous irradiation continue, comme c'est le cas dans nos expériences, le radical cation $MV^{+\bullet}$ sera généré en permanence par la suite de réactions que nous avons décrite précédemment (voir chapitre II) et aura donc tendance à

s'accumuler dans la solution jusqu'à ce qu'environ 77% du methyl viologène soit sous forme de $MV^{+\bullet}$, ce qui correspond à l'état d'équilibre décrit précédemment. L'irradiation continuant, la quantité de $MV^{+\bullet}$ va encore augmenter et à ce moment plus de 77% du methyl viologen sera sous forme de radical cation.

Le système (III.14) sera alors hors d'équilibre et aura donc tendance à y revenir spontanément puisque le potentiel E(III.15) sera plus négatif que le potentiel d'oxydoréduction de l'eau E(III.16). La réaction (III.14) aura donc lieu dans le sens gauche vers droite. Il y aura production d'hydrogène, ce qui est constaté expérimentalement (Tableau XXIV, expérience n°5). L'irradiation produisant en permanence le radical cation $MV^{+\bullet}$, le déséquilibre sera maintenu et la production d'hydrogène sera continue.

Le même calcul réalisé pour pH = 9 montre, qu'à l'équilibre, 97% du methyl viologen est sous forme de $MV^{+\bullet}$. Dans ces conditions, un dégagement d'hydrogène ne pourra se produire que si pratiquement tout le methyl viologène présent dans la solution irradiée est sous forme de radical-cation $MV^{+\bullet}$, ce qui ne semble pas se réaliser puisqu'aucun dégagement d'hydrogène n'est observé à pH = 9 (Tableau XXIV, expérience n°7).

Le raisonnement que nous avons présenté ici, qui nous a permis de comprendre pourquoi un dégagement d'hydrogène était observé lors de l'irradiation, à pH = 8, du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$, peut être fait quelque soit le type de catalyseur redox utilisé (RuO_2, Pt colloïdal, PtO_2). Dans ces conditions, l'irradiation du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA$/Pt colloïdal à pH = 8 devrait conduire à la production d'hydrogène, mais aucun dégagement n'est observé expérimentalement (Tableau II, expérience n°5).

Cependant, comme nous l'avons montré au cours de l'étude du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA$/Pt colloïdal (chapitre II), le platine colloïdal est un excellent catalyseur pour l'hydrogènation du methyl viologène. Dans ces conditions il est possible que l'hydrogène produit soit immédiatement utilisé pour réduire le methyl viologène, ce qui permettrait d'expliquer l'absence de dégagement d'H_2.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé plusieurs irradiations à pH = 8 et 9, et, pour chaque réaction, nous avons suivi par H.P.L.C. la quantité de methyl viologène présent dans la solution en fonction du temps. L'irradiation, à pH = 8, d'un système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA$ ne produit pas d'hydrogène, comme nous l'avons signalé précédemment (Tableau XXIV, expérience n° 6),

mais, l'étude, en fonction du temps, de la quantité de methyl viologène présent dans la solution irradiée montre que le relais d'électron est cependant détruit (figure 26 , courbe A). La même irradiation, réalisée en présence de RuO_2 produit de l'hydrogène (Tableau XXIV , expérience n°5), le methyl viologène étant également détruit au cours du temps comme le montre la courbe B de la figure 26.

L'irradiation à pH = 8, du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/PtO_2$* ne conduit pas à un dégagement d'hydrogène détectable dans nos conditions expérimentales mais le methyl viologène disparait beaucoup plus rapidement dans cette réaction que dans les réactions précédentes comme nous pouvons le voir en comparant la courbe C (avec PtO_2) aux courbes A (sans catalyseur) et B (avec RuO_2) de la figure 26. Tout se passe donc comme si l'hydrogène produit était utilisé pour hydrogéner le methyl viologène. Si cette interprétation est exacte l'irradiation du même système à pH = 9 devrait aboutir à une cinétique de disparition du methyl viologène très différente puisque, pour les raisons invoquées précédemment , il n'y a pas génération d'hydrogène à ce pH. L'expérience confirme effectivement cette prévision puisque la disparition du methyl viologène lors de l'irradiation, à pH = 9, du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/PtO_2$ (représentée par la courbe D,figure 26) est beaucoup moins rapide qu'à pH = 8 et suit sensiblement la même cinétique que dans l'irradiation du système sans catalyseur (courbe A, figure 26). Les différents résultats présentés montrent donc que le mécanisme de production d'hydrogène à pH = 8 n'est pas différent de celui rencontré aux autres pH et qu'il implique la réaction du radical cation $MV^{+\bullet}$ avec l'eau catalysée par un catalyseur redox.

III.1.2.2.2.5. Identification de la réaction de destruction du methyl viologène dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$.

Si nous revenons maintenant au problème initial qui concernait l'identification de la réaction de destruction du methyl viologène dans les expériences électrochimiques, nous voyons donc que le methyl viologène devient stable à partir d'un pH (pH = 9) où la réaction (III.9) ne peut plus avoir lieu.

$$MV^{+\bullet} + H^+ \xrightarrow{RuO_2} MV^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad \text{(III.9)}$$

* PtO_2 a été utilisé à la place du platine colloïdal stablisé par l'alcool polyvinylique (platine colloïdal A) car celui-ci n'est pas stable en milieu basique et coagule en cours de réaction.

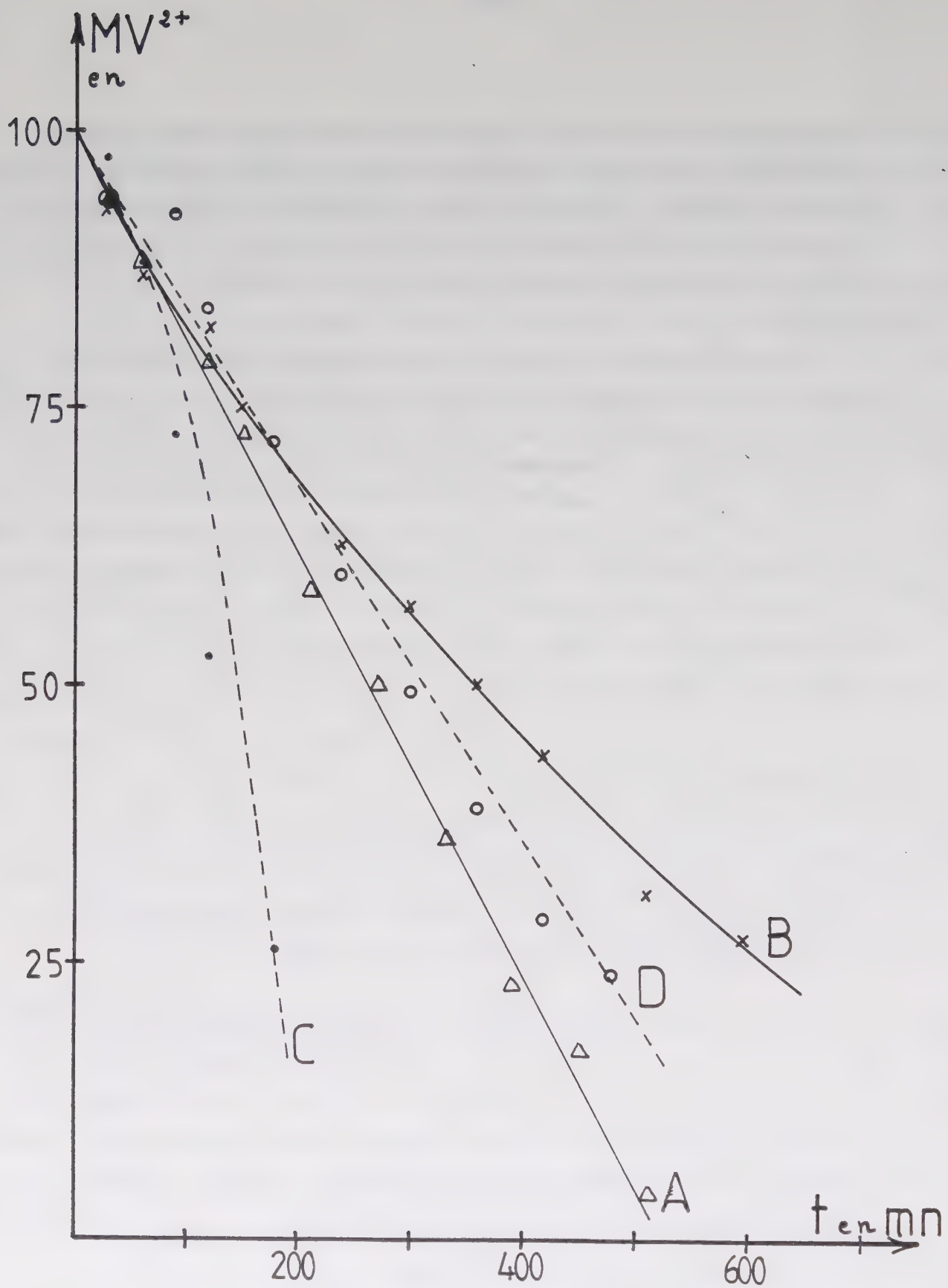


Figure 26 : Effet du pH et de la nature du catalyseur d'oxydoréduction sur la cinétique de disparition du methyl viologène durant l'irradiation de systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Catalyseur redox (courbe A : pH = 8; sans catalyseur redox) (courbe B : pH = 8; avec RuO_2) (courbe C : pH = 8; avec PtO_2) (courbe D : pH = 9; avec PtO_2).

Les réactions d'électrolyse décrites précédemment étant réalisées après un dégazage à l'argon, nous pouvons donc penser à priori que la seule différence entre l'électrolyse à pH = 9 et les électrolyses à pH = 6 et 8 est l'absence d'hydrogène à pH = 9.

Nous avons vu au début de ce paragraphe que l'oxyde de ruthénium n'est pas un catalyseur d'hydrogénation pour le methyl viologène mais, par contre, il n'est pas exclu qu'il soit un catalyseur d'hydrogénation pour le radical cation $MV^{+\bullet}$; ceci permettrait d'expliquer la disparition du methyl viologène à pH = 6 et 8 (présence d'hydrogène généré par la réaction (III.9)) et la stabilité à pH = 9 (absence d'hydrogène). L'électrolyse, à pH = 9, d'une solution de methyl viologène contenant RuO_2 et préalablement dégazée à l'hydrogène, infirme cette hypothèse puisque, dans ces conditions aussi, le methyl viologène reste stable pendant la réaction.

Ce résultat confirme donc que l'oxyde de ruthénium n'est pas un catalyseur d'hydrogénation aussi bien pour le methyl viologène que pour le radical cation $MV^{+\bullet}$, ce qui reflète certainement l'inaptitude de ce composé à dissocier la molécule d' hydrogène [171b, 173].

Notre travail semble indiquer qu'il existe une différence de "réactivité" entre l'hydrogène généré par la réaction (III.9) et l'hydrogène apporté au système indépendamment de cette réaction. Pour comprendre cette différence il apparait indispensable d'étudier plus en détail le mécanisme de la réaction (III.9), aboutissant à la réduction de l'eau en hydrogène.

La réduction de l'eau par des radicaux divers (réaction (III.17)) catalysée par des métaux colloïdaux (argent colloïdal, or colloïdal) a fait l'objet récemment de nombreux travaux [174, 175, 157, 176].

$$R^{\bullet} + H^{+} \xrightarrow[\text{colloïdal}]{\text{métal}} R + \frac{1}{2} H_2 \qquad \text{(III.17)}$$

$$(R^{\bullet} = MV^{+\bullet} \; ; \; (CH_3)_2 - \dot{C}-OH; \; (Ph)_2\dot{C}-OH \;)$$

Dans le mécanisme proposé par Henglein [174, 175], qui a étudié la réduction de l'eau par le radical isopropanol catalysée par l'argent colloïdal (réaction (III.18)), la réaction peut être décomposée en deux étapes.La première étape (réaction (III.19)) représente le transfert des électrons portés par les radicaux isopropanol vers les particules métalliques d'argent colloïdal, ce qui aboutit à un stockage des électrons dans ces particules.

$$(CH_3)_2\,\dot{C}\text{-}OH + H^+ \xrightarrow{\text{Ag colloïdal}} (CH_3)_2\,CO + H^+ + \tfrac{1}{2}\,H_2 \qquad (III.18)$$

$$m\,(CH_3)_2\,\dot{C}\text{-}OH + Ag_n \longrightarrow Ag_n^{m-} + m\,(CH_3)_2\,CO + mH^+ \qquad (III.19)$$

Les particules d'argent colloïdal se chargent progressivement; elles acquièrent donc un potentiel de plus en plus négatif et jouent alors le rôle de microélectrodes. Dans la deuxième étape, il y a une réaction électrochimique classique avec l'eau à la surface de ces microélectrodes chargées . Ceci aboutit à la production d'hydrogène par un processus classique faisant intervenir des radicaux $H^\bullet$ adsorbés à la surface de la microélectrode et qui évoluent par des mécanismes variés [179,180] pour donner H_2 (réactions (III.20) et(III.21))

$$Ag_n^{m-} + 2H_2O \longrightarrow Ag_n^{(m-2)-} + H_2 + 2\,OH^- \qquad (III.20)$$

$$Ag_n^{m-} + H_2O \longrightarrow Ag_n^{(m-1)-}H(ads) + OH^- \qquad (III.21)$$

Cette notion de microélectrodes, utilisée par de nombreux auteurs pour interpréter le fonctionnement de divers métaux colloïdaux [156,176 à 178, 121]* apparait comme utilisable dans notre système utilisant l'oxyde de ruthénium comme catalyseur redox.

Puisque le fonctionnement de ces microélectrodes ne diffère en rien du fonctionnement d'électrodes massives utilisées dans la réduction électrolytique de l'eau [175, 157 c] , nous utiliserons les résultats obtenus par Trassati et collaborateurs [171] qui ont étudié en détail la réduction électrochimique de l'eau sur des électrodes en oxyde de ruthénium. Les différentes études menées par ces auteurs leurs ont permis de proposer un mécanisme pour cette réaction [171 b]. Deux étapes composent ce mécanisme (réactions (III.22) et (III.23)), la deuxième étape qui est lente déterminant la vitesse globale de la réaction.

$$H^+ + e^- \longrightarrow H(ads) \qquad (III.22)$$

$$H_{(ads)} + H^+ + e^- \longrightarrow H_2 \qquad (III.23)$$

La vitesse globale de la réaction étant limitée par la cinétique de la deuxième étape, il y aura en permanence à la surface du catalyseur des entités H(ads) qui sont de même nature que celles habituellement présentées comme les espèces actives en hydrogénation [173].

* Voir aussi: D.S. Miller et coll., J.Amer.Chem.Soc., 103 (1981) 5336 .

Les mécanismes de réduction de l'eau à l'électrode massique ou aux microélectrodes étant les mêmes, nous voyons donc que par la réaction (III.9) seront générées à la surface de l'oxyde de ruthénium, des espèces $H_{(ads)}$ susceptibles d'hydrogéner le methyl viologène lui-même *.

Les résultats des réactions électrochimiques s'interprètent facilement si la destruction du methyl viologène dans ces réactions électrochimiques est effectivement cette réaction d'hydrogénation par les $H^{\bullet}$ adsorbés à la surface du catalyseur et produits transitoirement dans la réaction (III.9). En effet, la réaction (III.9) de production d'hydrogène fonctionne, comme nous l'avons vu précédemment, jusqu'à pH = 8 et ne fonctionne plus pour pH = 9 et au-delà. Dans ces conditions, le methyl viologène, dans les réactions électrochimiques, pourra être hydrogéné jusqu'à pH = 8, mais ne le sera plus à pH = 9 puisque l'espèce catalytiquement active en hydrogénation ne peut plus être produite à ce pH. Les résultats obtenus en électrochimique vérifient effectivement ces prévisions et confirment que le methyl viologène est détruit par hydrogénation.

Cette réaction d'hydrogénation que nous avons pu mettre en évidence dans le système simplifié MV^{2+}/RuO_2, existe aussi dans le système global de photoréduction de l'eau, $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/EDTA/RuO_2$, puisque la production d'hydrogène (réaction (III.9)) intervient dans les deux cas.

Nous voyons donc que l'oxyde de ruthénium qui n'est pas, au sens classique, un catalyseur pour l'hydrogènation du methyl viologène, le devient de manière indirecte au cours de la réaction conduisant au dégagement d'hydrogène. Le radical-cation $MV^{+\bullet}$ joue le rôle d'initiateur dans sa propre réaction de destruction par hydrogénation.

III.1.2.3. Conclusion

L'oxyde de ruthénium qui ne catalyse pas directement l'hydrogènation du methyl viologène et qui est un catalyseur efficace pour la réaction de production d'hydrogène est donc le catalyseur le plus sélectif que l'on puisse imaginer.

Cependant, le mécanisme même de la production d'hydrogène aboutit, dans une étape intermédiaire, à la production, à la surface des microélectrodes composant le catalyseur, d'entités qui sont identiques aux espèces généralement considérées comme actives dans les réactions d'hydrogénation : des radicaux $H^{\bullet}$ adsorbés. Cette voie indirecte, aboutissant à l'hydrogénation du methyl viologène, existera pour tous les catalyseurs redox fonctionnant suivant le mécanisme décrit précédemment.

---

* Ce mécanisme présente certaines analogies avec le phénomène de "spillover" rencontré chez certains catalyseurs d'hydrogénation déposés sur support (c.f. J.E.Germain, Bull.Soc.Chim.France,(1966) 23; R.L.Augustine,R.W.Warner,J.Org.Chem.,46(1981)2615).

III.1.3. Conclusions

L'étude du système modèle de photoréduction de l'eau, $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/ EDTA/Pt colloïdal, nous avait permis de mettre en évidence le principal facteur limitant les rendements catalytiques des différents composants : l'hydrogénation irréversible du methyl viologène catalysée par le platine colloïdal. Nous avions ainsi montré que le platine colloïdal catalyse deux réactions : l'une favorable, conduisant à la production d'hydrogène et l'autre, défavorable, aboutissant à l'hydrogénation du methyl viologène.

Pour améliorer le fonctionnement de ce système modèle de photoréduction de l'eau, nous avons tenté de modifier la sélectivité du catalyseur d'oxydoréduction vis à vis des deux réactions précédentes de manière à favoriser la réaction conduisant à la production d'hydrogène.

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'influence de différents facteurs (agents de réduction, colloïdes protecteurs) sur l'activité et la sélectivité du platine colloïdal mais cette approche n'a pas permis d'améliorer le fonctionnement du système.

Nous avons ensuite tenté de modifier la sélectivité du catalyseur au platine colloïdal par des empoisonnements à l'aide de produits variés (thiopyridine, bipyridine-4,4',...) et par l'introduction d'un deuxième métal (Pd, Ru, ..) en faible quantité. Cette démarche ne s'est pas révélée fructueuse, les empoisonnements conduisant à des catalyseurs moins actifs mais l'activité étant diminuée de manière égale pour les deux réactions antagonistes.

Une dernière étude, utilisant des platines colloïdaux de très grande dispersion, ne s'est pas révélée plus intéressante, ce qui nous a conduit à abandonner les catalyseurs à base de platine colloïdal pour des catalyseurs à base d'oxyde de ruthénium (en poudre ou supportés).

Nous avons ainsi montré que l'oxyde de ruthénium ne catalysait pas directement l'hydrogénation du methyl viologène et qu'il était un catalyseur efficace pour la production d'hydrogène. L'oxyde de ruthénium paraissait donc être le meilleur catalyseur possible au niveau de la sélectivité vis à vis des deux réactions antagonistes rappelées précédemment.

Nous avons cependant montré que le méthyl viologène était encore hydrogéné dans ces conditions par un mécanisme dépendant directement de celui conduisant à la production d'hydrogène et qui apparait comme inévitable quel que soit le catalyseur d'oxydoréduction choisi. En effet le mécanisme même de la production d'hydrogène aboutit à la production transitoire de radicaux $H^{\bullet}$ adsorbés à la surface du catalyseur qui pourront évoluer pour donner H_2 mais qui sont aussi les espèces considérées comme actives en hydrogénation et qui pourront alors hydrogéner le methyl viologène. Ce mécanisme semble inévitable quel que soit le type de catalyseurs utilisé.

Une deuxième approche pour améliorer le fonctionnement de notre système modèle de photoréduction de l'eau et que nous avions déjà envisagée précédemment, est le remplacement du méthyl viologène par d'autres relais d'électrons appartenant également à la série très vaste des viologènes mais qui pourront être moins sensibles à l'hydrogénation que le methyl viologène.

Les résultats que nous avons obtenus en étudiant des systèmes du type $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Catalyseur redox seront donc exposés dans le paragraphe suivant.

III.2. Etude de nouveaux relais d'électrons du type viologène

III.2.1. Introduction

Nos premiers efforts pour améliorer le fonctionnement du système modèle de photoréduction de l'eau, portant sur la mise au point de catalyseurs d'oxydoréduction plus sélectifs, se sont montrés peu fructueux (chapitre III, paragraphe III.1).

Nous avons, dans une seconde approche, recherché d'autres relais d'électrons du type viologène moins sensibles à l'hydrogénation que le methyl viologène pour le remplacer.

En effet, le methyl viologène n'est qu'un représentant de la famille très vaste des accepteurs d'électrons du type"viologène" dont la chimie et les propriétés physochimiques ont été étudiées largement [87]. Une des propriétés intéressantes de ces viologènes est la possibilité d'obtenir, par des modifications structurales simples, des composés dont les potentiels d'oxydoréduction (pour la première réduction $PQ^{2+}/PQ^{+\cdot}$) s'étagent entre - 0,3 v et - 1 v (par rapport à l'électrode à hydrogène).

L'utilisation de viologènes de potentiels d'oxydoréduction variés comme relais d'électrons dans le système modèle de photoréduction de l'eau en remplacement du methyl viologène, peut avoir plusieurs conséquences intéressantes, en particulier au niveau du contrôle cinétique des deux étapes-clefs du mécanisme conduisant à la production d'hydrogène : (i) la réaction de transfert d'électrons entre l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ et le relais d'électron (réaction (III.24)), (ii) la réaction de production d'hydrogène à partir du relais réduit et catalysée par un catalyseur d'oxydoréduction (réaction (III.25)).

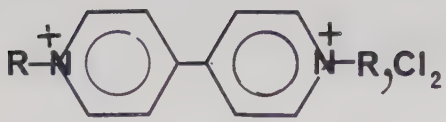
$$Ru(bipy)_3^{2+*} + PQ^{2+} \xrightarrow{kq} Ru(bipy)_3^{3+} + PQ^{+\bullet} \qquad (III.24)$$

$$PQ^{+\bullet} + H^+ \xrightarrow{cat} PQ^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (III.25)$$

De plus, l'étude de nombreux systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Catalyseur redox permettra éventuellement de découvrir des relais d'électrons moins sensibles à l'hydrogénation que le methyl viologène et d'aboutir ainsi à la définition d'un couple optimum relais d'électron/catalyseur redox.

III.2.2.Les viologènes utilisés

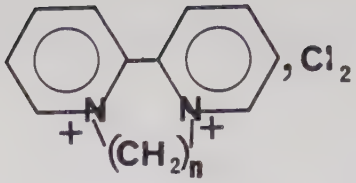
Parmi les très nombreux composés regroupés dans la famille des viologènes (87, 88, 90, 91, 133, 181, 182), nous avons choisi d'en préparer et d'en étudier quatorze que nous pouvons regrouper dans trois grandes séries : (i) des dérivés N,N'-disubstitués de la bipyridine-4,4' (composés n° (1) à (3),(14)),(ii) des dérivés N,N'-disubstitués de la bipyridine-2,2' (composés n° (4) à (6), (13)), (iii) des dérivés N,N'-disubstitués de bipyridines-2,2' substituées(composés n°(7) à (12)).



R = $-CH_3$ (1)

$-CH_2-\emptyset$ (2)

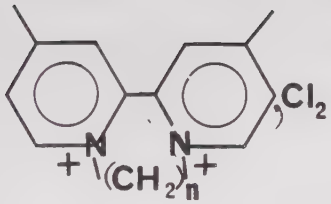
$-CH_2-CH_2OH$ (3)



n = 2 (4)

n = 3 (5)

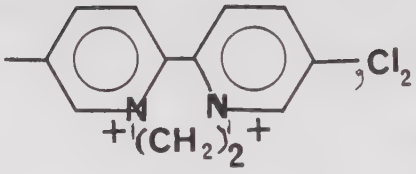
n = 4 (6)



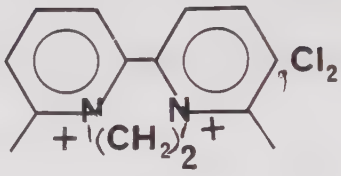
n = 2 (7)

n = 3 (8)

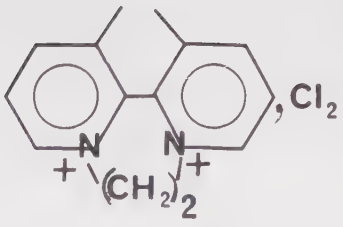
n = 4 (9)



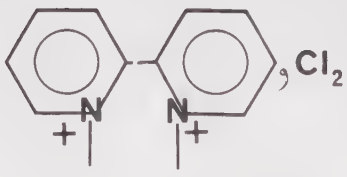
(10)



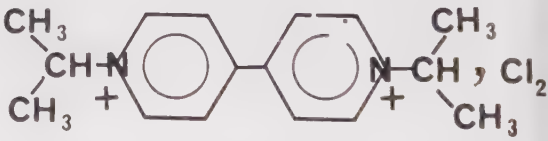
(11)



(12)



(13)



(14)

Ces composés(à l'exception de (1)) ont été synthétisés par N-alkylati des bipyridines correspondantes par des bromures ou dibromures d'alkyle, en utilisant la procédure proposée par Homer et Tomlinson [181, 183] (voir partie expérimentale).

Tous les composés préparés ici, à l'exception de (8), (9) et (11),

étaient déjà connus et leurs potentiels d'oxydoréduction mesurés, le plus souvent dans l'acétonitrile. Nous avons donc redéterminé les potentiels de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$ pour tous les composés dans l'eau (tampon phosphate pH = 7) par voltampérométrie cyclique sur électrode de mercure à goutte pendante. Les valeurs de $E_{1/2}$ mesurées sont regroupées dans le Tableau XXVIII, les potentiels redox pour ces viologènes s'étageant entre - 0,3 v et - 0,8 (par rapport à l'électrode à hydrogène). Les quelques viologènes préparés ici ont donc été utilisés dans deux grandes études portant sur : (i) l'effet du potentiel d'oxydoréduction du relais sur la cinétique de la réaction primaire de transfert d'électrons (ii) la production d'hydrogène par des systèmes modèles de photoréduction de l'eau du type $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/catalyseur redox. Les résultats obtenus au cours de ces deux études seront donc exposés successivement.

III.2.3. Effet du potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron sur la cinétique de la réaction de transfert d'électrons *

Au cours de l'étude du système modèle de photoréduction de l'eau $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal, nous avons été amenés à préciser le mécanisme exact conduisant à la production d'hydrogène en réalisant des expériences de spectroscopie par éclair laser (paragraphe II.3.2.). Nous avons ainsi montré que la première étape du mécanisme était une désactivation oxydante par transfert d'électrons de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par le methyl viologène (réaction (III.26)).

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + MV^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\bullet} \qquad \text{(III.26)}$$

Si cette réaction (III.26) a été très largement étudiée pour le methyl viologène [64, 79, 80], elle a reçu très peu d'attention pour d'autres viologènes. Seules quelques mesures de constantes de vitesse k_q ont été reportées pour les composés (1) à (3) et (5) (en milieu aqueux) par Takuma et collaborateurs [184], pour les composés (1), (5) et (8)(en milieu aqueux) par Miller et Mc Lendon [178] et pour les composés (1) et (13) (dans l'acétonitrile) par Bock et collaborateurs [72, 185].

Nous avons donc déterminé * par spectroscopie par éclair laser les constantes de vitesse k_q pour les réactions de transfert d'électrons du type

---

* Ce travail a été réalisé avec E. AMOUYAL et B. ZIDLER, Laboratoire des Processus Photophysiques et Photochimiques - Orsay.

TABLEAU XXVIII

Constantes de vitesse k_q pour les réactions de désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par les viologènes (1) à (14) et potentiels d'oxydo-réduction de ces viologènes

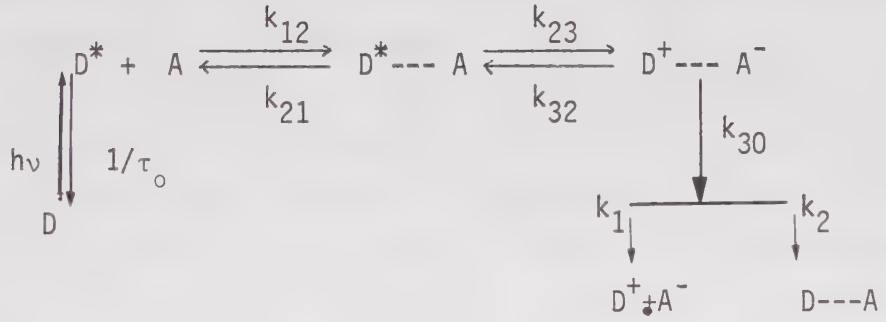
n° du composé	E 1/2 (en v par rapport à N.H.E.)	E 1/2 littérature	k_q ($10^8 M^{-1}.s^{-1}$)
(9)	- 0,78	-	0,96
(13)	- 0,72	- 0,66 (182 b)	1,8
(8)	- 0,70	- 0,63 (178)	4
(6)	- 0,65	- 0,64 (133)	3,24
(12)	- 0,59	- 0,58 (181)	6,01
(5)	- 0,55	- 0,548 (181)	5,74
(7)	- 0,49	- 0,487 (181)	9,94
(10)	- 0,48	- 0,479 (181)	9,5
(1)	- 0,44	- 0,446 (90)	10,3
(3)	- 0,40	- 0,408 (91)	10,9
(4)	- 0,37	- 0,361 (90)	14,4
(2)	- 0,33	- 0,358 (90)	13,7
(11)	- 0,48	-	-
(14)	-	- 0,46 (87)	-

(III.24) où PQ^{2+} représente l'un des viologènes (1) à (14) préparés précédemment (la technique expérimentale utilisée pour déterminer k_q a été décrite dans le paragraphe II.3.2.2.2. [186]). Ces constantes de vitesse k_q sont

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + PQ^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + PQ^{+\cdot} \qquad (III.24)$$

regroupées dans le Tableau XXVIII. L'examen des résultats montre que (i) pour un même potentiel redox, la structure du viologène n'affecte pas la valeur de la constante de vitesse de façon significative (par exemple, composés (7) et (10)), (ii) la constante de vitesse k_q varie avec le potentiel d'oxydoréduction du viologène. En effet, k_q augmente progressivement quand le potentiel d'oxydoréduction de l'accepteur d'électron s'accroit, jusqu'à atteindre une valeur proche de la constante de diffusion (k diffusion = 3.10^9 $M^{-1}.s^{-1}$ dans l'eau [187]).

Ce type de variation peut être interprété à partir des modèles théoriques ou semi empiriques proposés pour décrire les réactions de transfert d'électrons[135, 136]. Nous utiliserons ici le modèle semi empirique proposé par Rehm et Weller [136] qui est basé sur le schéma cinétique suivant :



dans lequel : - k_{12} est la constante de vitesse pour la réaction de formation d'une association bimoléculaire entre l'état excité D^* et l'accepteur A, avant le transfert d'électrons. k_{21} est la constante de vitesse pour la réaction de décomposition de cette association. La constante d'équilibre pour la formation de cette association sera donc $K_{12} = k_{12}/k_{21}$.

- k_{23} est la constante de vitesse pour la réaction de transfert d'électrons ayant lieu au sein même de l'association bimoléculaire décrite précédemment.

- k_{32} est la constante de vitesse pour la réaction de retour redonnant D^*---A.

- k_{30} est une constante de vitesse complexe pour les réactions diverses qui suivent la réaction de transfert d'électrons. Ces réactions peuvent être une réaction de transfert d'électrons qui redonnera D à l'état fondamental et A plutôt que D^* et A (k_2) et (ou) une réaction au cours de laquelle D^+ et A^- se séparent dans la solution (k_1).

Suivant Rehm et Weller [136], la constante de vitesse k_q observée est donnée par :

$$k_q = \frac{k_{12}}{1 + (k_{12}/K_{12}.k_{30}) \left|\exp(\Delta G^*/RT) + \exp(\Delta G/RT)\right|} \qquad (III.27)$$

où - ΔG est la variation d'énergie libre au cours de la réaction de transfert d'électrons.

- ΔG^* est l'énergie libre d'activation

ΔG peut être exprimé en fonction des potentiels d'oxydoréduction du donneur d'électron D et de l'accepteur d'électron A :

$$\Delta G = E\,\frac{1}{2}\,(D^*/D^+) - E\,\frac{1}{2}\,(A/A^-) + W_p - W_r \qquad (III.28)$$

W_p et W_r représentent ici les énergies à fournir pour rapprocher les réactants (W_p : formation de l'association D^*--- A) et pour les éloigner (W_r : décomposition de l'association). (Dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, où la force ionique du milieu est très élevée, W_p et W_r pourront être négligés [186]).

Pour la réaction (III.24), $E\,\frac{1}{2}\,(D^*/D^+) = E\,\frac{1}{2}\,(Ru(bipy)_3^{2+*}/Ru(bipy)_3^{3+}) =$ - 0,84 v [62] et $E\,\frac{1}{2}\,(A/A^-) = E\,\frac{1}{2}\,(PQ^{2+}/PQ^{+\bullet})$ pour chaque viologène (Tableau XXVIII).

L'énergie libre d'activation, ΔG^*, pour une réaction de transfert d'électrons peut être exprimée en fonction du ΔG de la réaction par [136, 188] :

$$\Delta G^* = 1/2\ \Delta G + \left[(1/2\ \Delta G)^2 + (\Delta G^*\ (o))^2\right]^{1/2} \qquad (III.29)$$

où $\Delta G^*(o)$ est l'énergie libre d'activation pour une réaction de transfert d'électrons au cours de laquelle $\Delta G = 0$.

La combinaison de l'équation (III.27) avec l'équation (III.29) conduit à :

$$k_q = \frac{k_{12}}{1+(k_{12}/K_{12}.k_{30})\left|\exp\frac{1}{RT}(1/2\ \Delta G+\{(1/2\Delta G)^2+(\Delta G^*(o))^2\}^{1/2})+\exp(\Delta G/RT)\right|} \qquad \text{(III.30)}$$

L'examen de l'équation (III.30) permet de prévoir que (i) k_q approchera k diffusion quand ΔG sera très négatif (le dénominateur de l'équation (III.30) tendant vers 1) (ii) k_q décroitra quand ΔG sera de moins en moins négatif (le deuxième membre du dénominateur dans l'équation (III.30) ne devenant plus négligeable devant 1).

Les points expérimentaux représentant log k_q en fonction du ΔG de la réaction pour les viologènes (1) à (14) (figure 27) sont en accord avec le modèle de Rehm et Weller [136] (équations (III.27), (III.29) et (III.30)).

Le calcul de la courbe théorique représentant le mieux la variation expérimentale de log k_q avec le ΔG de la réaction de transfert d' électrons (courbe A, figure 27) permet d'obtenir une estimation des deux inconnues $K_{12}k_{30} = 10^{11} M^{-1}.s^{-1}$ et $\Delta G^*(o) = 5{,}2$ kcal.M^{-1} (si $k_{12} = k_{diff} = 3.10^9 M^{-1}.s^{-1}$)
Un traitement similaire réalisé par Bock et collaborateurs [72, 185] pour la désactivation de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ par une autre série de viologènes dans l'acétonile, a conduit à $K_{12}k_{30} = 4.10^{11}\ M^{-1}.s^{-1}$ et $\Delta G^*(o) = 4{,}25$ kcal.M^{-1} ce qui est très voisin de nos résultats .

Nous voyons donc que les constantes de vitesse k_q peuvent être corrélées de manière satisfaisante avec les variations d'énergie libre rencontrées dans les réactions de transfert d'électrons(réaction (III.24)), si ces réactions sont décrites à l'aide du schéma cinétique proposé par Rehm et Weller [136].

Cette corrélation, présente au niveau de l'étape primaire du fonctionnement du système modèle $Ru(bipy)_3^{2+}/PQ^{2+}$/EDTA/catalyseur redox, peut-elle se retrouver au niveau de la production d'hydrogène ? Quel type de relation pourra-t-on trouver entre l'efficacité de la production d'hydrogène et le potentiel d'oxydoréduction des relais d'électrons ?

Pour répondre à ces questions, nous avons étudié le fonctionnement de plusieurs systèmes du type $Ru(bipy)_3^{2+}/PQ^{2+}$/EDTA/catalyseur redox. Les résultats obtenus avec ces différents systèmes sont exposés dans le paragraphe suivant.

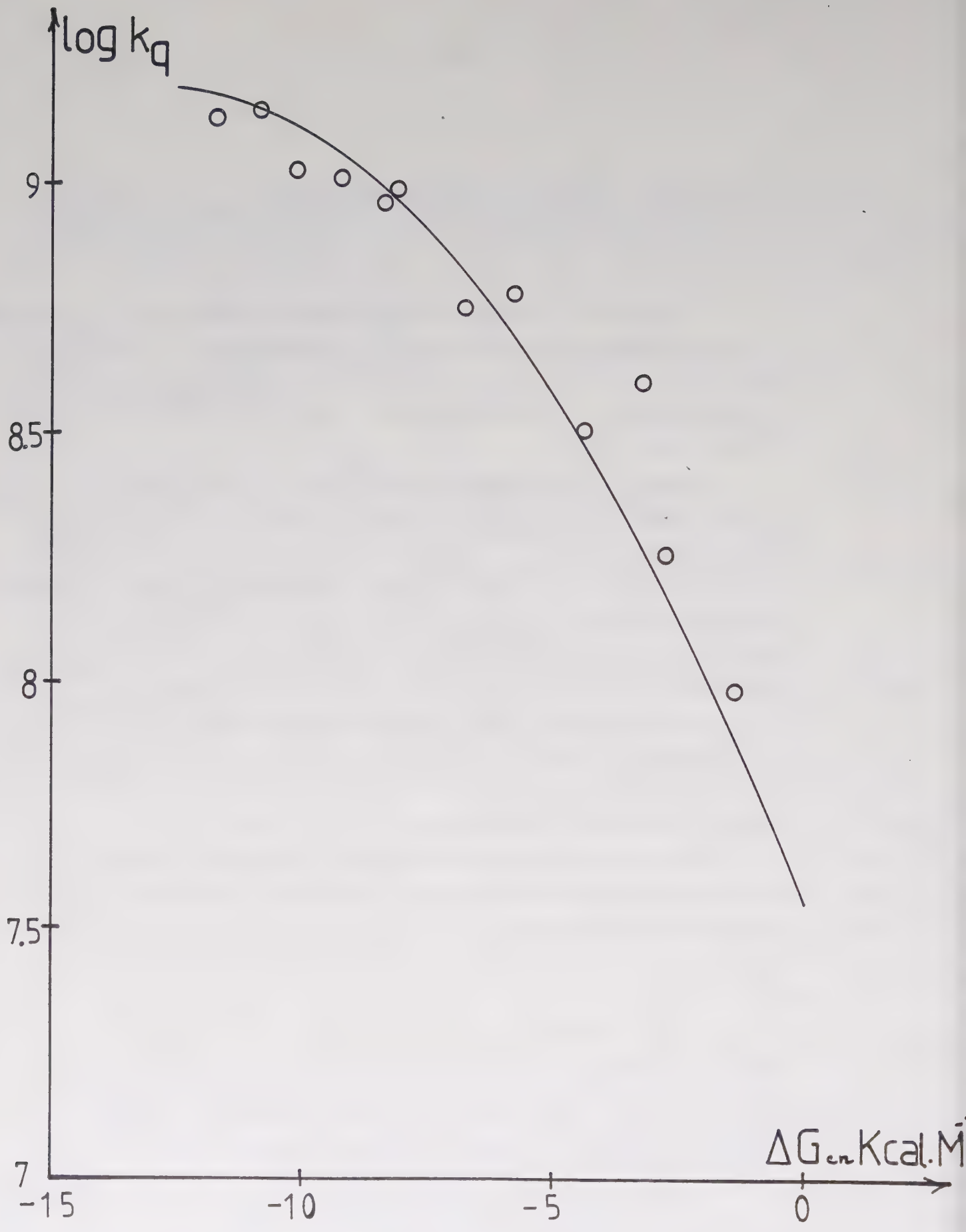


Figure 27 : Variation de log k_q avec le ΔG de la réaction de transfert d'électrons entre $Ru(bipy)_3^{2+*}$ et les viologènes [1] à [13] (Tableau XXVIII).

III.2.4. Production d'hydrogène catalysée par des relais du type viologène : recherche d'une corrélation entre le potentiel d'oxydoréduction du relais et l'efficacité de la production d' hydrogène.

Les expériences de spectroscopie par éclair laser réalisées sur la réaction (III.24) et décrites dans le paragraphe précédent nous ont permis de montrer qu'il existait une corrélation entre le potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron et la constante de vitesse k_q de la réaction de transfert d'électronsentre $Ru(bipy)_3^{2+*}$ et le relais d'électron PQ^{2+}.

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + PQ^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + PQ^{+\bullet} \qquad (III.24)$$

Cette corrélation, qui existe au niveau de l'étape primaire du mécanisme complexe conduisant à la formation d'hydrogène (dont les étapes sont rappelées ci-dessous), peut-elle se retrouver au niveau de cette production d'hydrogène par le système global ? Plus précisément, quel type de variation peut-on s'attendre à trouver au niveau de l'efficacité de la production d'hydrogène

$$Ru(bipy)_3^{2+} \xrightarrow{h\nu} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad (III.31)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + PQ^{2+} \xrightarrow{kq} Ru(bipy)_3^{3+} + PQ^{+\bullet} \qquad (III.24)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + PQ^{+\bullet} \xrightarrow{kb} Ru(bipy)_3^{2+} + PQ^{2+} \qquad (III.32)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + EDTA \xrightarrow{k_{ox}} Ru(bipy)_3^{2+} + EDTA_{(ox)} \qquad (III.33)$$

$$PQ^{+\bullet} + H^+ \xrightarrow{cat} PQ^{2+} + \frac{1}{2} H_2 \qquad (III.25)$$

(représentée par la vitesse initiale de production d'H_2) quand le potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron variera ? Pour faciliter le raisonnement nous nous placerons donc à un pH donné; ceci implique que le potentiel d'oxydoréduction de l'eau est fixé et constant dans toutes les expériences et que la vitesse de la réaction d'oxydoréduction de $Ru(bipy)_3^{3+}$ par l'EDTA (réaction (III.32)) qui dépend elle aussi du pH (voir paragraphe II.3.2) reste constante pour tous les systèmes.

La variation du potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron aura une influence sur la cinétique de deux réactions : (i) sur l'étape primaire

de transfert d'électronsentre $Ru(bipy)_3^{2+*}$ et le viologène (réaction (III.24)), (ii) sur la réaction de réduction de l'eau par le radical cation $PQ^{+\bullet}$ catalysée par un catalyseur redox (réaction (III.25)).

L'effet du potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron sur la cinétique de la réaction de transfert d'électrons a été étudiée en détail dans le paragraphe précédent (paragraphe III.2.3.). Nous rappelerons simplement que plus le potentiel redox du relais d'électron sera élevé et négatif et moins la cinétique de la réaction de transfert d'électrons sera favorable.

L'effet du potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron sur la cinétique de la réaction de réduction de l'eau est très différent. En effet, plus le potentiel redox du relais d'électron sera élevé et négatif et plus la réaction de réduction de l'eau (réaction (III.25)) sera thermodynamiquement favorisée.

La variation du potentiel redox du relais d'électron aura donc des effets de sens inverses sur les cinétiques des deux réactions de transfert d'électrons (réaction (III.24)) et de réduction de l'eau (réaction (III.25)). Nous pouvons penser que la variation de l'efficacité de la production d'hydrogène en fonction du potentiel redox du relais d'électron sera représentée par une courbe ã optimum.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons étudié le fonctionnement de nombreux systèmes du type $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Catalyseur redox. La prise en compte des résultats obtenus avec le methyl viologène comme relais d'électron nous a conduit à examiner des systèmes utilisant les deux types de catalyseurs d'oxydoréduction que nous avons mis au point : le platine colloïdal et l'oxyde de ruthénium.

Nous présenterons successivement les résultats obtenus avec les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Pt colloïdal et $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/RuO_2.

III.2.4.1. Production d'hydrogène par les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Pt colloïdal.

L'étude menée sur les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Pt colloïdal avec les viologènes (2) à (8), (10), (12)et (13) est identique à celle que nous avions réalisée pour le methyl viologène (Chapitre II). Nous avons en effet étudié le fonctionnement des divers systèmes en fonction du pH des solutions irradiées puis, à un pH donné, en fonction de la concentration en platine colloïdal.

III.2.4.1.1. Effet du pH sur le fonctionnement des systèmes modèles

L'irradiation en lumière visible d'une solution préalablement dégazée de pH variable contenant, pour 30 ml de tampon, 6.10^{-6} mole de $Ru(bipy)_3^{2+}$, 6.10^{-5} mole de viologène, 6.10^{-4} mole d'EDTA et 2.10^{-6} mole de platine colloïdal produit de l'hydrogène. Les résultats obtenus pour les viologènes (2) à (8), (10), (12) et (13) sont regroupés dans les Tableaux XXIX et XXX.

Le pH de la solution irradiée exerce une très grande influence sur le fonctionnement des systèmes aussi bien au niveau des vitesses de production d'hydrogène que des volumes d'hydrogène obtenus quand la réaction a cessé spontanément. Le pH optimum de fonctionnement pour la plupart des relais d'électrons étudiés est situé à pH = 5 comme pour le methyl viologène (Tableau II) mais nous constatons que pour certains des viologènes les plus réducteurs, un dégagement d'hydrogène est encore obtenu à des pH assez basiques (pH = 9 pour le viologène (8) (E 1/2 = - 0,7 v); Tableau XXIX). L'utilisation de viologènes plus réducteurs que le methyl viologène permet donc d'élargir la gamme des pH utilisables.

Dans toutes les expériences d'irradiation citées dans les Tableaux XXIX et XXX, à l'exception de deux (composés (8) et (7), pH = 5), nous voyons que le dégagement d'hydrogène s'arrête avant que tout le donneur d'électrons ne soit consommé. En effet, les solutions irradiées contiennent 6.10^{-4} mole d'EDTA pouvant fournir quatre électrons par molécule comme nous l'avons montré précédemment (Chapitre II). La quantité d'hydrogène attendue si tout l'EDTA était consommé est de $1,2.10^{-3}$ mole. L'analyse dans chaque expérience de la solution irradiée en HPLC montre, comme dans le cas du methyl viologène, que la production d'hydrogène s'arrête quand tout le relais d'électron a été consommé.

L'irradiation, à pH = 5, d'une solution contenant 6.10^{-3} mole d'EDTA produit, pour (7), $2,6.10^{-3}$ mole d'hydrogène ($v = 6,5$ ml. h^{-1}; T.N. = 45), et, pour (8), $2,5.10^{-3}$ mole d'hydrogène ($v = 4$ ml.h^{-1} ; T.N. = 41), la réaction de production d'hydrogène s'arrêtant, ici aussi, après disparition totale des relais d'électrons.

Pour tous les systèmes étudiés ici, le facteur limitant les rendements catalytiques est, comme pour le système utilisant le methyl viologène, la destruction irréversible du relais d'électron. Il est prévisible que la vitesse de disparition dépendra, comme pour le methyl viologène, de la concentration en platine colloïdal dans la solution irradiée. Toute comparaison des

TABLEAU XXIX

Production d'hydrogène par les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/ Pt colloïdal B.1 [a] pour les viologènes (13), (8),(6),(12) et (5).

n° du composé	pH	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du viologène
(13)	4	0,4	0,08	1
	5	0,5	0,12	2
	6	0,4	0,049	1
	7	0	0	0
(8)	4	2,3	0,7	12
	5	4,3	1,08	18
	6	3,2	0,89	15
	7	1,9	0,32	5
	8	0,8	0,09	1,5
	9	0,15	0,04	0,7
(6)	4	0,35	0,098	1,5
	5	1,3	0,19	3
	6	0,6	0,13	2
	7	0,2	0,05	1
	8	0	0	0
(12)	4	0,4	0,07	1
	5	1,1	0,18	3
	6	1	0,09	1,5
	7	0	0	0
(5)	4	1,2	0,4	6,5
	5	3,2	0,38	6
	6	2,8	0,2	3
	7	1,1	0,076	1
	8	0	0	0

a) Concentrations pour 30 ml de tampon : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; viologène : 6.10^{-5} mole EDTA : 6.10^{-4} mole; Pt : 2.10^{-6} mole. Solution dégazée avant irradiation.

TABLEAU XXX

Production d'hydrogène par les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/ EDTA/Pt colloïdal B.1 [a] pour les viologènes (7),(10),(3),(4) et (2).

n° du composé	pH	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du viologène
(7)	4	3,2	0,66	11
	5	6,5	1,16	19
	6	3,4	0,27	4,5
	7	1,3	0,067	1
	8	0	0	0
(10)	4	1,7	0,39	6,5
	5	4	0,82	14
	6	1,5	0,085	1,5
	7	0	0	0
(3)	4	1,7	0,6	10
	5	2,3	0,82	14
	6	0,9	0,25	4
	7	0	0	0
(4)	4	1,5	0,23	4
	5	1,2	0,28	5
	6	0,5	0,07	1
(2)	4	1,5	0,69	11,5
	5	0,5	0,37	6
	6	0	0	0

a) voir note a) du Tableau XXIX.

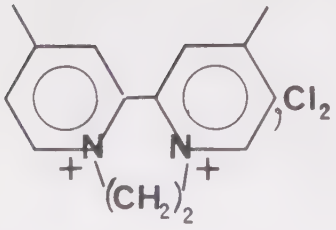
efficacités de production d'hydrogène en fonction du potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron devra donc se faire à partir de résultats optimisés. C'est pourquoi nous présenterons dans le paragraphe suivant, les vitesses de dégagement et les rendements en hydrogène obtenus pour quelques viologènes en fonction de la concentration en platine colloïdal présent dans la solution irradiée.

III.2.4.1.2. Effet de la concentration en platine colloïdal sur le fonctionnement des systèmes modèles.

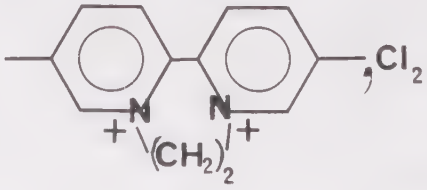
Nous avons étudié à pH = 5,1 l'effet de la concentration en platine colloïdal sur le fonctionnement des systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Pt colloïdal pour les viologènes (2), (3), (5), (7), (8) , (10) et (11).

Les vitesses de production et les rendements obtenus en irradiant 30 ml de tampon 5 contenant 6.10^{-6} mole de $Ru(bipy)_3^{2+}$, $1,5.10^{-5}$ mole de viologène et 6.10^{-3} mole d'EDTA varient considérablement en fonction de la concentration en platine colloïdal (Tableaux XXXI et XXXII).

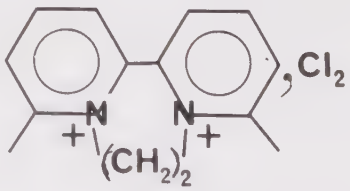
Le comportement général pour tous ces viologènes est similaire à celui que nous avions mis en évidence pour le methyl viologène (Tableau III). Nous voyons en effet qu'il existe une concentration optimum de platine colloïdal pour laquelle la vitesse de production et le rendement en hydrogène sont les plus élevés. Il faut cependant remarquer que les rendements en hydrogène demeurent, même après optimisation, très variables en fonction de la structure des viologènes. Considérons, par exemple, les viologènes (7), (10) et (11) qui ont le même potentiel d'oxydoréduction (Tableau XXVIII) mais des structures légèrement différentes. Les turnovers optimum pour ces relais d'électrons sont de 95 pour (7), 37 pour (10) et 28 pour (11) (Tableaux XXXI et XXXII).



7



10



11

TABLEAU XXXI

Effet de la concentration en platine colloïdal sur la production d'hydrogène par les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologènes/EDTA/Pt colloïdal B.1[a] pour les viologènes (8),(5),(7) et (11)

n° du composé	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de Formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du viologène
(8)	0,6	0,85	0,52	34
	1	0,8	0,58	38
	2	0,5	0,48	32
	4	0,25	0,23	15
(5)	0,2	1,9	0,19	12
	0,4	1,9	0,31	21
	0,6	1,2	0,16	11
	0,8	1,1	0,15	10
(7)	0,2	4,8	1,33	89
	0,4	4,7	1,42	95
	0,6	4,6	1,32	88
	1	3,7	0,65	43
(11)	0,6	2,2	0,2	13
	1	2,9	0,42	28
	1,4	1,8	0,18	12

a) Concentrations pour 30 ml de tampon pH = 5 : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; viologène : $1,5.10^{-5}$ mole; EDTA : 6.10^{-3} mole. Solution dégazée avant irradiation.

TABLEAU XXXII

Effet de la concentration en platine colloïdal sur la production d'hydrogène par les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Pt colloïdal B.1. pour les viologènes (10),(3) et (2) [a].

n° du composé	Pt colloïdal (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du viologène
(10)	0,1	2,3	0,21	14
	0,2	4	0,55	37
	0,4	3,4	0,48	32
	0,8	1,9	0,13	9
(3)	0,2	3,2	0,91	61
	0,6	3	1,08	72
	1	2,1	0,34	22
(2)	0,2	1,4	0,4	27
	0,6	1,8	0,4	27
	1	1,3	0,28	18
	1,4	1	0,18	12

a) voir note a) du Tableau XXXI

Ce résultat, qui se retrouve également au niveau des vitesses de production d'hydrogène (Tableaux XXXI et XXXII), reflète très vraisemblablement l'efficacité différente, en fonction des structures, des réactions de destruction affectant les viologènes.

Dans ces conditions, la recherche d'une éventuelle corrélation entre le potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron et l'efficacité de la production d'hydrogène n'est évidemment pas réalisable. Cependant des tentatives de corrélations ont été faites sur les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/RuO_2. Ces systèmes peuvent apparaître, à priori, comme plus favorables puisque nous venons de voir que, l'oxyde de ruthénium était un catalyseur beaucoup plus spécifique que le platine colloïdal et qu'il ne catalysait pas directement l'hydrogénation du methyl viologène.

III.2.4.2. Production d'hydrogène par les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/RuO_2.

Les résultats des essais menés sur les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/RuO_2 avec les viologènes (2), (3), (5), (7), (8) et (10) sont regroupés dans les Tableaux XXXIII et XXXIV.

L'étude du fonctionnement en fonction du pH des solutions irradiées (réalisée pour les viologènes (2), (3) et (7))aboutit à des résultats comparables à ceux obtenus précédemment pour le methyl viologène avec l'oxyde de ruthénium comme catalyseur redox (Tableau XXIV). Le pH optimum de fonctionnement est situé à pH = 5 pour ces viologènes mais cet optimum est moins marqué que dans les systèmes utilisant le platine colloïdal comme catalyseur redox. Pour le viologène (7), le fonctionnement est identique à pH = 5 et 6, comme dans le cas du methyl viologène (Tableau XXIV), ce qui reflète encore ici l'inaptitude de l'oxyde de ruthénium à hydrogéner directement ce viologène. Ce résultat est d'ailleurs confirmé pour le viologène (7) dans l'étude, réalisée à pH = 6, du fonctionnement en fonction de la concentration en catalyseur redox (Tableau XXXIV). En effet, comme avec le methyl viologène (Tableau XXV), au delà d'une certaine concentration en catalyseur, le fonctionnement du système (caractérisé par la vitesse de production et le rendement en hydrogène) demeure constant pour une large gamme de concentration en oxyde de ruthénium. L'examen des volumes d'hydrogène obtenus, à pH = 5, après que la réaction ait cessé spontanément pour les viologènes (2), (3), (5), (7), (8) et (10) (Tableau XXXIII) montre une grande variabilité dans les résultats(comme pour les systèmes utilisant le platine colloïdal comme catalyseur redox). Ces résultats qui sont le reflet de l'instabilité plus ou moins grande des diffé-

TABLEAU XXXIII

Production d'hydrogène par les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/ EDTA/RuO_2 [a] pour les viologènes (2), (3), (5), (7), (8) et (10).

n° du composé	pH	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover du viologène
(8)	5	0,8	0,22	14
(5)	5	0,35	0,1	7
(7)	4	1,4	0,78	52
	5	3	1,49	99
	6	3,2	1,5	101
	7	2	0,59	39
	8	1	0,21	14
	9	0	0	0
(10)	5	2,4	0,28	19
(3)	4	1	0,6	40
	5	2,6	0,93	62
	6	1,8	0,74	49
	7	0,35	0,16	10
	8	0	0	0
(2)	4	0,5	0,48	32
	5	1,3	0,51	34
	6	0,3	0,36	24
	7	0	0	0

a) Concentrations pour 30 ml de tampon : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; viologène : $1,5.10^{-5}$ mole; EDTA : 6.10^{-3} mole; RuO_2 : 3.10^{-5} mole. Solution dégazée avant irradiation.

TABLEAU XXXIV

Production d'hydrogène par le système $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène (7)/ EDTA/RuO_2 [a] : effet de la concentration en RuO_2.

n° d'expérience	Oxyde (en µmoles)	Vitesse de formation d'H_2 (en $ml.h^{-1}$)	Volume d'H_2 formé (en mmoles)	Turnover de (7)
1 A [b]	7,5	2,7	1,05	70
2 A	15	3,1	1,32	89
3 A	30	3,2	1,5	101
4 A	60	2,8	1,42	95
1 B [c]	5,7	2,5	1,05	70
2 B	11,4	2,6	1,3	87
3 B	17,1	1,9	1,01	68

a) Concentrations pour 30 ml de tampon pH = 6 : $Ru(bipy)_3^{2+}$: 6.10^{-6} mole; (7) : $1,5.10^{-5}$ mole ; EDTA : 6.10^{-3} mole. Solution dégazée avant irradiation.

b) RuO_2 en poudre (Ventron - Soluble form).

c) RuO_2/IrO_2 déposés sur zéolite.

rents viologènes dans les conditions d'irradiation, nous amènent à réfléchir sur la possibilité même de réaliser l'étude que nous avions projetée : la mise en évidence d'une corrélation entre le potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron et l'efficacité de la production d'hydrogène.

III.2.4.3. Corrélation entre potentiels d'oxydoréduction des relais et efficacité de la production d'hydrogène

La recherche d'une corrélation entre le potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron et l'efficacité de la production d'hydrogène passe par la comparaison, à un pH donné, des vitesses initiales de production d'hydrogène obtenues pour les différents viologènes.

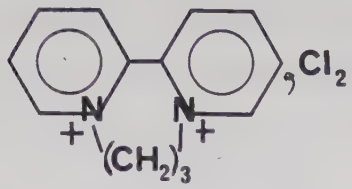
Cependant, pour comparer correctement ces vitesses de production d'hydrogène il est indispensable de tenir compte de la deuxième variable permettant de caractériser l'efficacité du fonctionnement des systèmes : le volume total d'hydrogène produit quand la réaction a cessé spontanément. Ce paramètre est en effet très important puisqu'il permet d'apprécier l'efficacité des réactions de destruction affectant le relais d'électron. Ces réactions de destruction des relais d'électrons qui peuvent être, par leur mécanisme même, concurrentes de la réaction de production d'hydrogène (par exemple l'hydrogénation du methyl viologène) pourront donc, si elles sont très efficaces, influer sur la vitesse, même initiale, de production d'hydrogène. Une comparaison valable des vitesses de formation d'hydrogène en fonction du potentiel d'oxydoréduction des relais d'électrons ne pourra être faite que si les volumes d'hydrogène mesurés après l'arrêt spontané des réactions ne sont pas trop différents.

Si nous examinons à présent les résultats obtenus, à pH = 5, pour les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Pt colloïdal (Tableaux XXXI et XXXII) et pour les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/RuO_2 (Tableau XXXIII), nous voyons que les volumes d'hydrogène dégagé varient considérablement en fonction des potentiels d'oxydoréduction et de la structure chimique des viologènes.

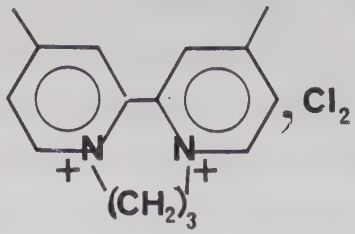
Considérons par exemple les viologènes (5) et (8) dont les potentiels d'oxydoréduction sont assez différents ($E_{\frac{1}{2}}$ (5) = - 0,55 v ; $E_{\frac{1}{2}}$ (8) = -0,70 mais dont les structures chimiques sont relativement similaires.

Les volumes d'hydrogène obtenus pour ces deux relais d'électrons sont très différents, aussi bien avec le platine colloïdal qu'avec l'oxyde de ruthénium comme catalyseur redox (Tableaux XXXI et XXXIII). De plus, dans les systèmes utilisant le platine colloïdal, la vitesse de production d'H_2 est plus grande

pour (5) que pour (8) (1,9 ml.h^{-1} pour (5) et 0,8 ml.h^{-1} pour (8)) alors que pour l'oxyde de ruthénium l'ordre est inversé (0,8 ml.h^{-1} pour (8) et 0,35 ml.h^{-1} pour (5)).

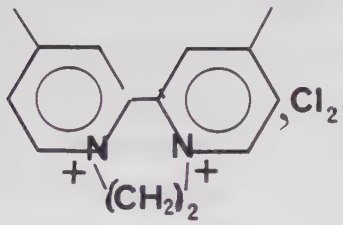


5

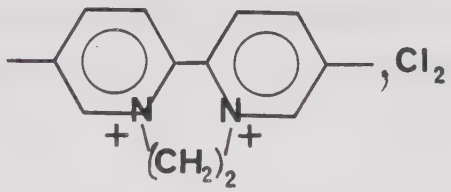


8

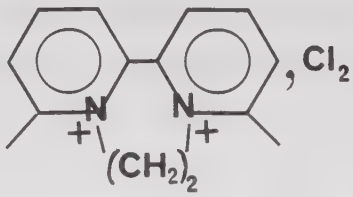
De même, si nous comparons les trois viologènes (7), (10) et (11) qui ont le même potentiel d'oxydoréduction ($E_{\frac{1}{2}}$ = - 0,49 v) et des structures chimiques relativement voisines, nous constatons que les volumes d'hydrogène obtenus varient très fortement d'un composé à l'autre (avec le platine colloïdal : (7) et (11) (Tableau XXXI), (10) (Tableau XXXII); avec RuO_2 : (7) et (10) (Tableau XXXIII)).



7



10



11

Les vitesses de production d'hydrogène, qui, à priori, devraient être égales puisque les potentiels redox des viologènes sont identiques, varient aussi fortement en fonction de la structure de ces viologènes (avec le platine colloïdal à pH = 5 : pour (7) v = 4,7 ml.h^{-1}; pour (10) v = 4 ml.h^{-1} ; pour (11) v = 2,9 ml.h^{-1}) (avec l'oxyde de ruthénium à pH = 5 : pour (7) v = 3 ml.h^{-1} ; pour (10) v = 2,4 ml.h^{-1}).

Ces deux exemples montrent très clairement que toute corrélation entre potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron et efficacité de la production d'hydrogène pour les viologènes considérés ici est impossible à mettre en évidence sur le système globale de photoréduction de l'eau puisque : (i) des viologènes qui ont le même potentiel redox présentent des réactivités apparemment différentes, (ii) l'ordre des réactivités trouvées peut dépendre du catalyseur d'oxydoréduction utilisé. Cette relation entre le potentiel d'oxydoréduction du relais d'électron et l'efficacité de la production d'hydrogène dans

le système global, si elle existe, est donc masquée par les différences de stabilité des viologènes utilisés dans cette étude.

III.2.4.4. Conclusions

Les systèmes modèles de photoréduction de l'eau étudiés dans ce chapitre $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/catalyseur redox (platine colloïdal ou oxyde de ruthénium), ont donc un comportement identique aux systèmes étudiés précédemment qui utilisaient le methyl viologène comme relais d'électron. Le fonctionnement de ces systèmes est très sensible au pH des solutions irradiées, le pH optimum pour tous les viologènes étudiés se situant, comme pour le methyl viologène, au voisinage de 5. De même, le facteur limitant les rendements catalytiques des systèmes est la destruction irréversible des relais d'électrons soit par hydrogénation comme pour le methyl viologène, soit par d'autres réactions liées à l'instabilité propre des radicaux cations formés intermédiairement (189, 190).

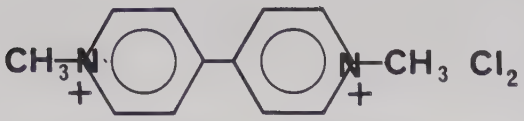
Les stabilités différentes, en fonction de leurs structures chimiques, des différents relais d'électrons utilisés dans ces études ne nous ont pas permis de mettre en évidence une corrélation entre le potentiel d'oxydoréduction de ces relais d'électrons et l'efficacité de la production d'hydrogène alors qu'une relation avait été trouvée au niveau de la cinétique de l'étape primaire de transfert d'électrons de $Ru(bipy)_3^{2+*}$ vers le relais d'électron (réaction (III.24)).

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + PQ^{2+} \xrightarrow{kq} Ru(bipy)_3^{3+} + PQ^{+\bullet} \qquad (III.24)$$

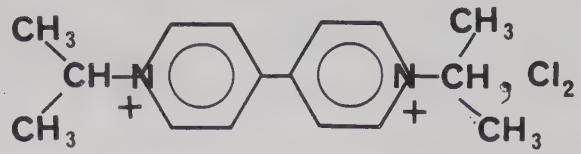
A l'inverse de la constante de vitesse k_q de la réaction de transfert d'électron qui varie en fonction du potentiel d'oxydoréduction des relais d'électrons, mais qui, pour un même potentiel d'oxydoréduction, est insensible aux variations structurales des relais, l'efficacité de la production d'hydrogène dépend quant à elle fortement de la structure de ces relais.

Une conséquence éventuellement intéressante peut être tirée de ces résultats. Nous pouvons par exemple envisager de remplacer le methyl viologène (1) dont le potentiel d'oxydoréduction est -0,44 v et pour lequel la constante de quenching k_q est $1.10^9 M^{-1}.s^{-1}$, par un composé de même potentiel d'oxydoréduction (donc de même k_q) mais dont la structure soit telle que la réaction nuisible d'hydrogénation soit défavorisée. Le remplacement dans le methyl viologène (1), des radicaux methyles par des radicaux isopropyles conduit à un composé (14) stériquement plus encombré ce qui, à priori, défavorisera une réaction d'hydrogénation (139) qui a un potentiel d'oxydoréduction

voisin de celui du methyl viologène ($E_{1/2}$ (14) = - 0,46 v [87]).



1



14

Les résultats obtenus, à pH = 5, avec ce viologène (14) comme relais d'électron tant dans le système $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Pt colloïdal B1 (après optimisation par rapport au platine : v = 1,6 ml.h^{-1} ; V = 9,8 .10^{-4} mole; T.N. = 65) que dans le système utilisant l'oxyde de ruthénium comme catalyseur redox (v = 1,2 ml.h^{-1}; V = 7,22.10^{-4} mole; T.N. = 48) restent très inférieurs à ceux donnés par le methyl viologène (Tableau VIII, expérience n°3; Tableau XXIV, expérience n°2). Le renforcement de l'encombrement stérique au niveau du relais d'électron n'a donc pas eu l'effet escompté.

Parmi les quelques viologènes préparés pour cette étude et utilisés comme relais d'électrons dans les système modèles de photoréduction de l'eau, aucun n'a permis d'obtenir des résultats supérieurs à ceux enregistrés avec le methyl viologène. A l'exception du viologène (7) qui, tant au niveau des vitesses de production que des rendements en hydrogène, a des performances identiques à celle du methyl viologène, tous les autres viologènes se révèlent inférieurs au methyl viologène.

L'exploration limitée réalisée ici ne nous a donc pas permis de trouver un couple viologène/catalyseur d'oxydoréduction meilleur que le système utilisé initialement, composé du methyl viologène et de platine colloïdal (ou d'oxyde de ruthénium).

III.3. Conclusion

L'analyse critique du système modèle de photoréduction de l'eau, $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/Pt colloïdal, nous avait permis de mettre en évidence le facteur responsable du mauvais fonctionnement du système : l'hydrogénation irréversible du methyl viologène catalysée par le platine colloïdal. Nous avions ainsi montré que le platine colloïdal catalysait deux réactions antagonistes, l'une favorable, conduisant à la production d'hydrogène, l'autre, défavorable, aboutissant à l'hydrogénation du methyl viologène.

Pour améliorer le fonctionnement de ce système modèle de photoréductio de l'eau, nous avons donc tenté, dans une première approche, de modifier la sélectivité du catalyseur d'oxydoréduction vis à vis de ces deux réactions antagonistes pour favoriser la réaction "utile" de production d'hydrogène.

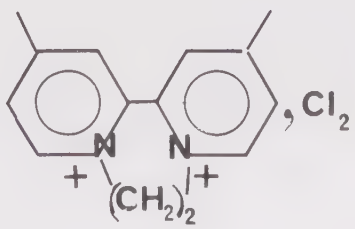
Nous avons tout d'abord étudié l'influence de différents facteurs (agent de réduction, colloïde protecteur, ...) sur l'activité et la sélectivité du platine colloïdal mais cette approche n'a pas amené d'améliorations notables.

Suivant une démarche classique en catalyse hétérogène, nous avons ensuite tenté de modifier la sélectivité du platine colloïdal par des empoisonnements à l'aide de composés organiques divers (thio-4 pyridine par exemple) et par l'adjonction d'un deuxième métal (Pd, Ru, ...) en faible quantité. Cette méthode ne s'est pas révélée fructueuse, les empoisonnements conduisant à des catalyseurs moins efficaces dont l'activité est diminuée de manière égale vis à vis des deux réactions antagonistes.

L'utilisation, dans une dernière étude, de catalyseurs à base de platine colloïdal de très grande dispersion n'ayant pas été fructueuse, nous avons abandonné ceux-ci pour des catalyseurs à base d'oxyde de ruthénium (en poudre ou supporté). Nous avons montré que l'oxyde de ruthénium, utilisé habituellement comme catalyseur dans les réactions d'oxydation de l'eau, est aussi un catalyseur très efficace dans la réduction de l'eau par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA, et qu'il n'est pas un catalyseur pour l'hydrogénation du methyl viologène. L'oxyde de ruthénium paraissait donc être le catalyseur de choix au niveau de la sélectivité vis à vis des deux réactions antagonistes

rappelées précédemment. Malheureusement le methyl viologène est encore hydrogéné dans ces conditions, par un mécanisme dépendant directement de celui conduisant à la production d'hydrogène. En effet, le mécanisme même de production d'hydrogène implique la génération de radicaux $H^{\bullet}$ adsorbés à la surface du catalyseur qui peuvent soit se recombiner pour donner H_2 ou hydrogéner directement le methyl viologène.

Ce phénomène lié au mécanisme de la production d'hydrogène apparait comme inévitable quel que soit le catalyseur d'oxydoréduction choisi. Il y a donc une limite à l'optimisation du fonctionnement du système modèle de photoréduction de l'eau $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/catalyseur redox, si les améliorations apportées ne portent que sur le catalyseur d'oxydoréduction.
Nous avons donc tenté, dans une deuxième approche, de remplacer le methyl viologène par d'autres relais d'électrons du type viologène moins sensibles à l'hydrogénation que celui-ci. La préparation de dérivés N-N' disubstitués de la bipyridine-4,4', de la bipyridine -2,2' et de bipyridine 2,2' substituées nous a permis d'obtenir des relais d'électrons dont les potentiels d'oxydoréduction s'étagent entre -0,3 v et - 0,8 v. Les divers viologènes préparés ont été utilisés dans les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Pt colloïdal et $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/RuO_2. Le fonctionnement de ces systèmes est en tous points identique à celui des systèmes utilisant le methyl viologène, le facteur limitant les rendements catalytiques étant encore la destruction des relais d'électrons. Parmi les composés étudiés aucun ne s'est révélé plus stable que le methyl viologène, et seul le viologène (7) s'est montré aussi efficace que le methyl viologène tant au niveau des vitesses de production que des rendements en hydrogène.



7

C H A P I T R E IV

CONCLUSION

Les résultats présentés dans ce mémoire ont porté sur la mise au point et sur l'étude du fonctionnement d'un système modèle de photoréduction de l'eau fonctionnant en lumière visible.

Le système que nous avons élaboré est composé d'une espèce absorbant le rayonnement lumineux ($Ru(bipy)_3^{2+}$), d'un relais d'électron (methyl viologène), d'une source d'électrons (EDTA) et d'un catalyseur d'oxydoréduction (platine colloïdal). Les différentes étapes du mécanisme conduisant à la production d'hydrogène ont été identifiées. Ce mécanisme est composé d'une étape photochimique primaire (réaction (IV.1)) conduisant à la formation de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$, suivie de plusieurs étapes (réactions (IV.2) à (IV.5)) que nous rappelons ci-dessous.

$$Ru(bipy)_3^{2+} \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad (IV.1)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + MV^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\bullet} \qquad (IV.2)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\bullet} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + MV^{2+} \qquad (IV.3)$$

$$Ru(bipy)_3^{3+} + EDTA \xrightarrow{k_{ox}} Ru(bipy)_3^{2+} + EDTA_{ox} \qquad (IV.4)$$

$$MV^{+} + H^{+\bullet} \underset{}{\overset{Pt}{\rightleftharpoons}} MV^{2+} + 1/2\ H_2 \qquad (IV.5)$$

L'étude des conditions expérimentales (pH, concentrations des constituants), sur la production d'hydrogène a permis la mise en évidence (i) d'un pH optimum de fonctionnement (pH = 5) , où la vitesse de formation et le rendement en hydrogène sont les plus élevés, (ii) du facteur limitant les rendements catalytiques du système qui est l'hydrogénation totale du methyl viologène catalysée par le platine colloïdal.

Le platine colloïdal catalyse donc deux réactions, l'une favorable, conduisant à la production d'hydrogène (réaction (IV.5)), l'autre, défavorable, aboutissant à l'hydrogénation irréversible du methyl viologène (réaction(IV.6)).

$$MV^{2+} \xrightarrow[6\ H_2]{Pt} \text{MV hydrogéné} \qquad \text{(IV.6)}$$

Nous avons montré (i) qu'en contrôlant la concentration en platine colloïdal de la solution irradiée, nous pouvions accroître considérablement le turnover du methyl viologène qui est ainsi passé de 10 (53) à 100 (101)*, et (ii) qu'il existait une concentration optimale en platine colloïdal, ce phénomène reflétant l'existence des deux réactions antagonistes décrites précédemment.

Ayant mis en évidence le point faible du système modèle de photoréduction de l'eau étudié, nous avons donc tenté d'y remédier par des modifications portant à la fois sur le catalyseur d'oxydoréduction et sur le relais d'électron.

Nous avons tenté, dans une première approche, de modifier la sélectivité du catalyseur d'oxydoréduction pour favoriser la réaction "utile" de production d'hydrogène (réaction (IV.5)). Les modifications apportées au platine colloïdal, obtenues en changeant les conditions de préparation (agents de réduction, colloïdes protecteurs, centrifugations) ou par des empoisonnements divers (composés organiques, métaux...), ne se sont pas révélées efficaces; la sélectivité de ces catalyseurs à base de platine colloïdal n'a malheureusement jamais été significativement renforcée. Nous avons alors abandonné les catalyseurs colloïdaux à base de platine pour des catalyseurs à base d'oxyde de ruthénium (en poudre ou déposés sur supports). Nous avons montré que l'oxyde de ruthénium, utilisé comme catalyseur dans les réactions d'oxydation de l'eau, était aussi d'une manière inattendue un catalyseur très efficacedans la réduction de l'eau par le système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA, tout en n'étant pas un catalyseur pour l'hydrogénation du méthyl viologène. L'oxyde de ruthénium paraissait donc à priori être le meilleur choix possible de catalyseur sélectif. Nous avons alors constaté que le méthyl viologène était encore hydrogéné dans ces conditions par un mécanisme dépendant directement de celui conduisant à la production d'hydrogène. Le mécanisme de formation de l'hydrogène passe en effet par la production de radicaux H· adsorbés à la surface du catalyseur qui en se recombinant donnent H_2 mais qui

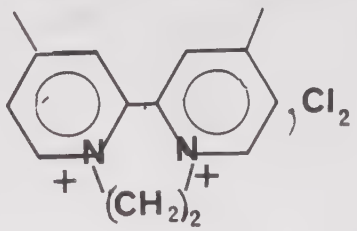
* Les turnovers pour $Ru(bipy)_3^{2+}$ et le platine colloïdal sont respectivement 250 et 7000.

peuvent aussi hydrogéner le méthyl viologène puisque ces mêmes radicaux H· sont les espèces considérées comme actives en hydrogénation.

La destruction du méthyl viologène, liée au mécanisme même de la production d'hydrogène, semblant inévitable quel que soit le catalyseur d'oxydoréduction choisi, une limitation fondamentale à l'optimisation du fonctionnement du système $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA/catalyseur redox est alors apparue.

Nous avons ensuite tenté, dans une deuxième approche, de remplacer le méthyl viologène par des analogues structuraux moins sensibles à l'hydrogénation mais continuant à jouer le rôle de relais d'électrons.

La préparation de dérivés N,N'-disubstitués de la bipyridine-4,4', de la bipyridine-2,2' et de bipyridine-2,2' substituées nous a donc permis d'obtenir des relais d'électrons qui ont été utilisés dans les systèmes $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/Pt colloïdal et $Ru(bipy)_3^{2+}$/viologène/EDTA/RuO_2. Le fonctionnement de ces systèmes s'est révélé en tous points semblable à celui des systèmes utilisant le methyl viologène. Le facteur limitant les rendements catalytiques est encore la destruction irréversible des relais d'électrons. Parmi les composés étudiés, aucun ne s'est montré plus stable que le méthyl viologène, seul le viologène [7] étant aussi efficace que MV^{2+} tant au niveau des vitesses de production que des rendements en hydrogène.



[7]

Le système modèle de photoréduction de l'eau que nous avons étudié et dont nous avons vu les limitations propres est un système sacrificiel. Il permet en effet la réduction de l'eau en hydrogène aux dépens d'un donneur d'électrons, l'EDTA, qui est consommé irréversiblement. L'identification des produits d'oxydation de l'EDTA nous a permis de préciser la réaction globale réalisée dans notre système (réaction (IV.7)) mais elle nous permet également de répondre à la question si souvent posée : a-t-on réalisé un stockage d'énergie ?

$$EDTA + 2\ H_2O \xrightarrow[cat.]{h\nu} EDDA + 2\ CHO\text{-}CO_2H + 2H_2 \qquad (IV.7)$$

Une estimation de l'énergie éventuellement stockée peut être obtenue en calculant la différence entre les chaleurs de combustion des produits et des réactants dans la réaction (IV.7). Ce calcul, réalisé à partir des chaleurs de combustion de l'EDTA (1066 Kcal.mole^{-1} [191]), de l'acide glyoxylique (106,5 Kcal.mole^{-1} [192]), de l'hydrogène (68 Kcal.mole^{-1} [193]), et de l'EDDA (717 Kcal.mole^{-1}, mesuré par nous même), aboutit à $\sim$ 0 Kcal, ce qui permet seulement de dire que le stockage d'énergie, s'il en exite un, est très faible. Cette question du stockage d'énergie n'a cependant ici qu'un intérêt secondaire. En effet, le but essentiel recherché dans la mise au point de systèmes modèles de photoréduction de l'eau est la découverte de composants (colorants, relais d'électrons, catalyseurs redox) qui pourront être utilisés ultérieurement dans des systèmes réalisés complets la photodécomposition de l'eau en hydrogène et oxygène par la lumière visible.

C'est pourquoi la recherche de nouveaux systèmes modèles de photoréduction de l'eau a été activement poursuivie au cours des dernières années. Le premier système efficace de photoréduction de l'eau a été décrit dès 1977 par Lehn et Sauvage [52, 118, 202] et fonctionne suivant un principe identique à celui que nous avons nous-mêmes étudié. Ce système à quatre composants est constitué de $Ru(bipy)_3^{2+}$ comme photosensibilisateur, de $Rh(bipy)_3^{3+}$ comme relais d'électron, de triethanolamine comme donneur d'électrons et d'un catalyseur redox. Dans ce système, tous les composants fonctionnant comme catalyseurs sont stables dans les conditions d'irradiation [118], ce qui a permis d'atteindre des "turnovers extrapolés [118]" de 7500 pour $Ru(bipy)_3^{2+}$ et 1100 pour $Rh(bipy)_3^{3+}$. Ces travaux ont été complétés récemment par une étude détaillée du mécanisme complexe conduisant à la production d'hydrogène [111,109].

Les systèmes les plus largement étudiés sont cependant ceux faisant appel au methyl viologène (références 98, 102 à 104, 108, 112, 116, 118 à 129, 131, 159, 163, 178, 194 à 202, 216, 221).

Certains des systèmes proposés se différencient de celui que nous avons étudié au niveau des colorants utilisés. Le complexe de ruthénium tris (bipyridine) a été remplacé par des colorants organiques (acridines, proflavine deazaflavines) [98, 112], par des porphyrines de zinc substituées [122, 125a, 129, 194 b et c,], par divers complexes de ruthénium [116,196], par des phtalocyanines [195, 197 a].

Un travail important a également été réalisé au niveau des catalyseurs d'oxydoréduction. De nombreux catalyseurs ont été utilisés. On trouve des hydrogénases [98, 103, 125a b, 159, 194 ab, 198], des métaux déposés sur des supports solides (Pt sur TiO_2 [123, 202]; Rh sur TiO_2 [202]; Pt et Ru sur zéolite [202]; Pt et Rh sur $SrTiO_3$ (202)), des oxydes métalliques [108, 163, 201, 202] et des métaux colloïdaux divers [163, 121a, 198, 199, 202, 216, 221].

Toutes les études utilisant le methyl viologène comme relais d'électron n'ont jamais, à une exception récente près [131, 104], mis en évidence le principal facteur limitant intrinséquemment l'intérêt de ces systèmes : l'hydrogénation du méthyl viologène. La non prise en considération de ce phénomène diminue considérablement l'intérêt de certaines publications. En particulier, la comparaison de l'activité de différents catalyseurs, réalisée sans optimisation des concentrations dans la solution irradiée, perd beaucoup de sa signification [121, 163, 202, 216].

Plusieurs autres systèmes sacrificiels de photoréduction de l'eau utilisant $Ru(bipy)_3^{2+}$ comme photosensibilisateur ont été publiés [83, 162, 203 à 205]. Ces systèmes possèdent, au niveau des mécanismes conduisant à la production d'hydrogène, plusieurs étapes communes, c'est pourquoi nous les avons regroupés ici.

La première étape, photochimique, conduit à la création, comme dans notre système, de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ (réaction (IV.1)). La deuxième étape est une réaction réductrice de transfert d'électronsentre l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ et un donneur d'électronsD qui aboutit à la production de l'espèce très réductrice $Ru(bipy)_3^{1+}$ et au donneur oxydé D^+(réaction (IV.8)) (D est la triethylamine [152], Eu^{2+}(83), l'acide ascorbique [83, 204], le sulfite de sodium [203], le trichlorure de titane [205]).

$$Ru(bipy)_3^{2+} \xrightleftharpoons{h\nu} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad (IV.1)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + D \longrightarrow Ru(bipy)_3^{1+} + D^+ \qquad (IV.8)$$

Les réactions conduisant à la production d'hydrogène diffèrent ensuite suivant les systèmes. Nous verrons deux cas typiques, celui proposé par Delaive et coll. [162] et celui proposé par Brown et coll. [83].

Dans le système de Delaive et coll [162], où D est la trié-

thylamine, l'espèce très réductrice $Ru(bipy)_3^{1+}$ générée, dont le potentiel redox est suffisant pour réduire l'eau (E^o $(Ru(bipy)_3^{2+}/Ru(bipy)_3^{1+})$ = - 1,26 v[64,74]) est utilisée directement dans une réaction de réduction de l'eau catalysée par l'oxyde de platine (réaction (IV.9)).

$$2\ Ru(bipy)_3^{1+} + 2\ H^+ \xrightarrow{PtO_2} 2\ Ru(bipy)_3^{2+} + H_2 \qquad (IV.9)$$

La réaction globale réalisée est : (réaction (IV.10)) :

$$(CH_3\text{-}CH_2)_3\ N + H_2\ O \xrightarrow[PtO_2]{h\nu} (CH_3 - CH_2)_2\ NH + CH_3\text{-}CHO + H_2 \qquad (IV.10)$$

Dans le système étudié par Brown et coll.[83], où D est Eu^{2+}, $Ru(bipy)_3^{1+}$ est utilisé pour réduire un complexe de cobalt (II) (réaction (IV.11)). Le complexe de cobalt (I) formé réagit rapidement avec l'eau pour donner un hydrure intermédiaire qui se décompose spontanément en libérant H_2 (réaction (IV.12)).

$$Ru(bipy)_3^{1+} + Co^{II}\ L \longrightarrow Ru(bipy)_3^{2+} + Co^{I}\ L \qquad (IV.11)$$

$$Co^{I}\ L + H^+ \longrightarrow Co^{III}_L\ H^- \xrightarrow{H^+} Co^{III}L + H_2 \qquad (IV.12)$$

Le complexe de cobalt (II) ($Co^{II}L$) est régénéré dans une dernière étape (réaction (IV.13)).

$$Co^{III}L + Eu^{2+} \longrightarrow Co^{II}L + Eu^{3+} \qquad (IV.13)$$

La réaction globale est (réaction (IV.14)) :

$$2\ Eu^{2+} + 2\ H^+ \xrightarrow{h\nu} 2\ Eu^{3+} + H_2 \qquad (IV.14)$$

Les deux systèmes présentés ici sont des approches assez intéressantes puisqu'ils sont plus simples que les systèmes à quatre composants plus généralement utilisés [108, 118, 101]. Le système proposé par Delaive et coll [162] n'utilise pas en effet de relais d'électron, alors que celui étudié par Brown et coll. [83] ne nécessite pas la présence d'un catalyseur redox. D'autres systèmes simplifiés du même type que nous ne verrons pas en détail ici, ont été publiés récemment [177, 206 à 208].

Parallèlement au développement de ces systèmes modèles de photoréduction de l'eau, des recherches actives sur l'oxydation photochimique de l'eau ont été entreprises. Ces études ont abouti à la mise au point, simultanément par deux équipes, d'un système sacrificiel de photooxydation de l'eau (164 a, 120, 165, 119). Il est composé de $Ru(bipy)_3^{2+}$ comme photosensibilisateur, d'un accepteur d'électron, $Co(NH_3)_5\ C\ell.\ C\ell_2$, et d'un catalyseur d'oxydoréduction, l'oxyde de ruthénium.

Les différentes étapes conduisant à la production d'oxygène sont rappelées ci-dessous (réaction (IV.1) et (IV.15) à (IV.17)) :

$$Ru(bipy)_3^{2+} \xrightleftharpoons{h\nu} Ru(bipy)_3^{2+*} \qquad (IV.1)$$

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + Co(NH_3)_5\ C\ell^{2+} \longrightarrow Ru(bipy)_3^{3+} + Co(NH_3)_5\ C\ell^{1+} \qquad (IV.15)$$

$$Co\ (NH_3)_5\ C\ell^{1+} + 5H^+ \longrightarrow Co^{2+} + 5\ NH_4^+ + C\ell^- \qquad (IV.16)$$

$$4\ Ru(bipy)_3^{3+} + 2\ H_2O \xrightarrow{RuO_2} 4\ Ru(bipy)_3^{2+} + 4H^+ + O_2 \qquad (IV.17)$$

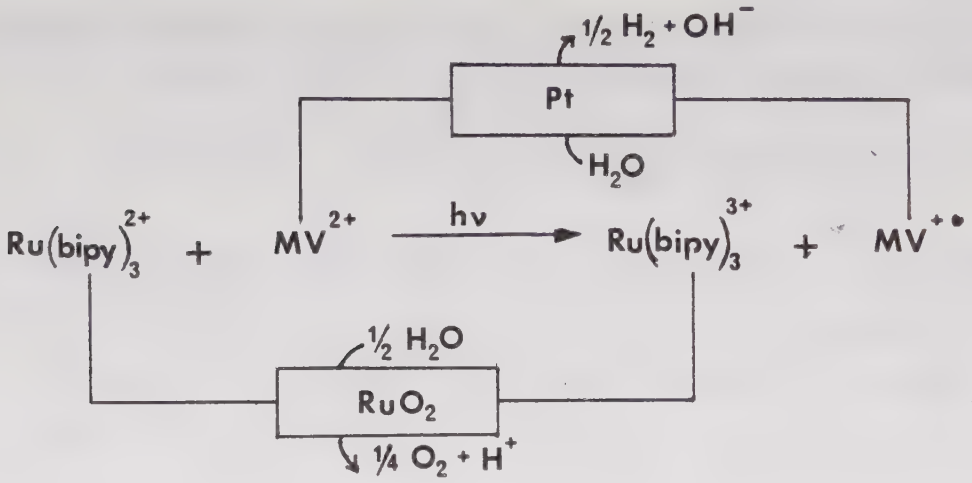
La première étape est une réaction de transfert d'électrons de l'état excité $Ru(bipy)_3^{2+*}$ vers le complexe de Cobalt $Co(NH_3)_5\ C\ell^{2+}$ (réaction (IV.15)). Le complexe de cobalt réduit, $Co(NH_3)_5C\ell^{1+}$, n'est pas stable et se décompose rapidement pour donner Co^{2+} (réaction (IV.16)). Cette réaction irréversible a comme conséquence la stabilisation cinétique de l'espèce $Ru(bipy)_3^{3+}$ qui est thermodynamiquement capable d'oxyder l'eau (E° ($Ru(bipy)_3^{3+}/Ru(bipy)_3^{2+}$) = + 1,26 v (67,76)). Cette oxydation de l'eau en oxygène a lieu en présence de catalyseurs d'oxydoréduction comme RuO_2, MnO_2, IrO_2 .... (réaction (IV.17)). La réaction globale réalisée est (réaction (IV.18)) :

$$4\ Co(NH_3)_5C\ell^{2+} + 16\ H^+ + 2H_2O \xrightarrow[RuO_2]{h\nu} 4\ Co^{2+} + 20\ NH_4^+ + 4\ C\ell^- + O_2 \qquad (IV.18)$$

La mise au point de cette photooxydation sacrificielle de l'eau a permis de tester de nombreux catalyseurs redox (164, 166, 168, 209 à 211), dont certains ce sont montrés extrêmement actifs comme par exemple le catalyseur RuO_2/IrO_2 déposés sur zéolite (164 b).

Les résultats obtenus dans les études de photoréduction et de photooxydation de l'eau ont conduit naturellement un groupe

de chercheurs à proposer un système modèle de photodissociation de l'eau [120] utilisant certains des composants mis au point dans les systèmes sacrificiels. Kalyanasundaram et Grätzel, en irradiant une solution contenant $Ru(bipy)_3^{2+}$, du methyl viologène, de l'oxyde de ruthenium (en poudre ou colloïdal) et du platine colloïdal ont ainsi obtenu simultanément H_2 et O_2 [120]. La séquence de réactions proposées est représentée dans le schéma suivant :



Ce résultat, confirmé par Alberts et coll. [212] n'a cependant jamais pu être reproduit dans notre laboratoire [101].

Un travail important au niveau des catalyseurs redox utilisés dans ce système modèle de photodissociation de l'eau a permis à Kiwi et coll. [123] d'améliorer sensiblement le fonctionnement du système. Le nouveau catalyseur redox utilisé est composé de petites particules d'oxyde de titane sur lesquelles sont déposés RuO_2 et des cristallites de platine. Une preuve de l'efficacité de ce nouveau catalyseur bifonctionnel peut être obtenue en comparant le fonctionnement d'un système sacrificiel $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$/EDTA avec le système non sacrificiel $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}$ en présence du même catalyseur redox bifonctionnel.

La vitesse de production d'H_2 obtenue avec le système sacrificiel est, pour certaines conditions bien définies [123], de 300 $ml.h^{-1}$ alors que pour le système non sacrificiel, dans les mêmes conditions, la vitesse trouvée est encore de 45 $ml.h^{-1}$. Le système de photodissociation de l'eau $Ru(bipy)_3^{2+}/MV^{2+}/TiO_2$ (RuO_2/Pt) semble donc prometteur mais aucun détail n'est donné sur la stabilité à long terme de ses composants.

Récemment, d'autres auteurs ont publié deux systèmes présentés comme des systèmes modèles de photodissociation de l'eau [213, 214].

Okuno et Yonemitsu [213], ont irradié en lumière visible une solution dimethylacétamide (25%) - eau (75%) contenant $Ru(bipy)_3^{2+}$, un complexe

Fe-S ($Fe_4S_4(S\text{-benzl})_4$, $((Et)_4N)_2$) et du platine. De l'hydrogène est produit mais l'oxygène correspondant n'a pu être détecté. Une question se pose : ce système est-il non sacrificiel ? La réponse n'est, à priori, pas évidente puisque les auteurs n'ont pas vérifié si la diméthylacétamide pouvait éventuellement jouer ici, le rôle de donneur d'électrons.

Okura et coll. [214] ont eux réalisé l'irradiation en lumière visible d'une solution de soude (0,3 M) contenant uniquement $Ru(bipy)_3^{2+}$ et le méthyl viologène. Ils ont détecté par spectrophotométrie la formation et l'accumulation du radical cation $MV^{+\cdot}$ provenant du transfert d'électrons entre $Ru(bipy)_3^{2+*}$ et MV^{2+} (réaction (IV.2)).

$$Ru(bipy)_3^{2+*} + MV^{2+} \xrightarrow{k_q} Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\cdot} \qquad (IV.2)$$

La solution ne contenant aucun donneur d'électrons du type EDTA, pour réoxyder $Ru(bipy)_3^{3+}$ en $Ru(bipy)_3^{2+}$ et empêcher ainsi la réaction de retour (réaction (IV.19)), Okura et coll. ont suggéré que les ions hydroxyles jouaient ce rôle [76] et donc que l'eau était oxydée.

$$Ru(bipy)_3^{3+} + MV^{+\cdot} \xrightarrow{k_b} Ru(bipy)_3^{2+} + MV^{2+} \qquad (IV.19)$$

Cependant le pH de la solution irradiée est tel que le potentiel redox du couple ($MV^{2+}/MV^{+\cdot}$) est insuffisant pour réduire l'eau même en présence de platine colloïdal . Dans ces conditions aucun dégagement d'hydrogène n'a pu être observé en continu. Le système décrit n'a donc qu'un intérêt extrêmement limité.

Les derniers systèmes modèles de photodissociation de l'eau par la lumière visible décrits dans la littérature, montrent une évolution très nette dans la conception même de ces systèmes. Les systèmes proposés par Borgarello et coll [158] et Kalyanasundaram et coll [215] utilisent en effet des semiconducteurs en poudre [22, 217 à 219].

Borgarello et coll [158] ont réalisé la photodissociation de l'eau en hydrogène et oxygène en irradiant en lumière visible une solution contenant uniquement un complexe de ruthénium $Ru\,L_3^{2+}$ ($Ru(bipy)_3^{2+}$ ou des dérivés amphiphiles de ce complexe) et le catalyseur bifonctionnel TiO_2 (RuO_2/Pt) dont nous avons parlé précédemment [123]. Ce système, contrairement au système décrit par les

mêmes auteurs [123], ne nécessite plus la présence d'un relais d'électron* . Le mécanisme de fonctionnement proposé, faisant appel aux propriétés semiconductrices de TiO_2, serait le suivant. Le complexe de ruthénium $Ru\ L_3^{2+}$, adsorbé à la surface des particules de TiO_2 , donne sous irradiation l'état excité $Ru\ L_3^{2+*}$ qui pourra injecter un électron dans la bande de conduction du semiconducteur TiO_2 [220]. Le complexe de ruthénium oxydé, $Ru\ L_3^{3+}$, adsorbé à la surface de TiO_2, pourra revenir à son état initial en oxydant l'eau en oxygène, cette réaction étant catalysée par l'oxyde de ruthénium présent également sur la surface de TiO_2. La réduction de l'eau par l'électron injecté dans la bande de conduction de TiO_2 sera catalysée par les cristallites de platine également déposés sur TiO_2. Ce processus photocatalytique de décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène nécessite pour fonctionner en lumière visible la présence d'un photosensibilisateur puisque la largeur de la bande interdite du semiconducteur TiO_2 est de 3 ev [23].

Pour remédier à cette difficulté, Kalyanasundaram et coll.[215] ont utilisé un semiconducteur dont la largeur de la bande interdite soit telle que le semiconducteur absorbe en lumière visible et dont les positions des bandes de valence et de conduction soient placées convenablement pour pouvoir réaliser (au moins théoriquement) l'oxydation et la réduction de l'eau : le sulfure de cadmium, CdS.

La photodissociation de l'eau par CdS ou par CdS platinisé s'était heurtée jusque là, à un problème majeur : l'instabilité de CdS qui se photooxyde et libère dans la solution du soufre et Cd^{2+} [23]. Kalyanasundaram et coll. ont résolu cette difficulté en préparant un catalyseur (CdS en poudre) sur lequel sont déposés à la fois du platine, favorisant la réduction de l'eau, et de l'oxyde de ruthénium, favorisant l'oxydation de l'eau. Ce système, s'il est peu efficace (après 48 heures d'irradiation, 0,6 ml d'hydrogène est obtenu) met cependant nettement en relief l'importance des catalyseurs redox dans les processus de photodissociation de l'eau. En effet, la présence d'oxyde de ruthénium à la surface de CdS est apparemment suffisante pour favoriser l'oxydation de l'eau au détriment de la photooxydation de CdS.
Ce mode de stabilisation des semiconducteurs, utilisant des catalyseurs redox déposés sur leurs surfaces, connaîtra certainement dans l'avenir d'importants développements [238].

---

* Dans l'article de Kiwi et coll. [123] nous pouvons cependant lire page 647 : <<A series of blank experiments was performed to confirm the above results. There is no H_2 formation in the absence of light. Both the electron relay and sensitizer have to be present to obtain light-induced water decomposition>>!!

Cette courte présentation des résultats obtenus dans la mise au point de systèmes modèles assurant la photoréduction, la photooxydation puis la photodissociation de l'eau par la lumière visible montre très clairement que des progrès significatifs ont été réalisés au cours des dernières années.
Nous pouvons cependant noter une évolution très nette dans la conception des systèmes proposés. Pour mieux comprendre cette évolution, nous rappelerons brièvement qu'une étape photochimique primaire est à la base de tous les systèmes proposés. Dans cette réaction photoredox, que nous pouvons présenter sous la forme schématique suivante (réaction (IV.20)) :

$$A + D \xrightarrow{h\nu} A^- + D^+ \qquad (IV.20)$$

la lumière joue le rôle d'une "pompe à électrons" en permettant le transfert des électrons d'un donneur D vers un accepteur A ce qui aboutit à la génération des intermédiaires de haute énergie A^- et D^+. Si l'on veut utiliser l'énergie "stockée" dans ces intermédiaires A^- et D^+ pour réaliser, par exemple, la photodissociation de l'eau, il faut évidemment retarder ou empêcher la réaction exoénergétique de retour (réaction (IV.21)) qui aura lieu spontanément.

$$A^- + D^+ \longrightarrow A + D \qquad (IV.21)$$

Une première méthode pour empêcher cette réaction de retour consiste à "piéger" une des espèces, A^- ou D^+, pour la faire disparaître. Pour réaliser ce "piègeage" on pourra faire appel à plusieurs méthodes: (i) utiliser un composant (A ou D) qui après la réaction de transfert d'électrons donnera un produit (A^- ou D^+) instable et se décomposant spontanément de manière irréversible, (ii) utiliser un troisième composant qui réagira très rapidement et de manière irréversible avec l'une des espèces (A^- ou D^+) générées dans la réaction photochimique. Des systèmes fonctionnant sur un tel principe sont les systèmes sacrificiels de photooxydation et de photoréduction de l'eau qui ont été mis au point en premier *.

Une autre approche envisageable consiste à retarder la réaction de retour (réaction (IV.21)) plutôt qu'à l'empêcher totalement. En effet, si les

---

* Ce principe a également été utilisé par Kalyanasundaram et Grätzel pour photodissocier l'eau (120). Dans ce cas le piégeage des espèces réactives est assuré par des catalyseurs redox. Ce résultat nous parait cependant assez préliminaire et nécessite d'être confirmé dans d'autres laboratoires(101).

espèces réactives A^- et D^+ ont une durée de vie suffisamment longue, elles pourront éventuellement être engagées dans des réactions utiles qui auront lieu en concurrence avec la réaction de retour. Celle-ci pourra être retardée par la présence d'une "barrière". Cette barrière pourra être de nature électrique comme dans le cas des semiconducteurs (existence d'un champ électrique interfacial [19]) et de suspensions colloïdales de particules porteuses d'un important potentiel de surface [233]. Elle pourra être également de nature physique comme dans les systèmes polyphasiques (micelles, microémulsions, vésicules, [234, 235, 201, 236, 237]). Dans ces systèmes, l'un des produits (A^- ou D^+) se solubilise dans une phase (par exemple à l'intérieur des micelles) alors que le produit antagoniste reste dans une phase différente(par exemple la phase aqueuse).

Ces techniques, aboutissant à l'accroissement de la durée de vie des espèces réactives A^- et D^+ , permettront éventuellement que celles-ci soient utilisées pour réaliser simultanément deux réaction utiles comme la photoréduction et la photooxydation de l'eau. C'est ce qui a été obtenu avec des semiconducteurs [123, 215, 217 à 219] et qui sera sans doute réalisé rapidement avec d'autres systèmes [216, 201, 233]. L'utilisation de "barrières" pour influencer la cinétique des réactions de transfert d'électrons photoinduites es une démarche qui tend à rapprocher les systèmes artificiels des systèmes naturels fortement organisés réalisant des réactions similaires, comme par exemple le système photosynthètique, chez lesquels les membranes (qui sont des barrières) jouent un rôle fondamental [41 à 46]. Cet axe de recherche a certainement un grand avenir qui peut conduire à des "systèmes photosynthétiques artificiels" [239] réalisant la photodissociation de l'eau mais aussi la réduction du gaz carbonique ou de l'azote qui sont des réactions classiquement effectuéespar certains organismes vivants.

C H A P I T R E V

PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. PREPARATION DES COMPOSES UTILISES DANS LES REACTIONS D'IRRADIATION

V.1.1. Préparation de $Ru(bipy)_3C\ell_2$

Le complexe de ruthénium tris(bipyridine) a été préparé suivant [222], à partir du pentachloroaquoruthenate de potassium ($K_2RuC\ell_5$, H_2O)[223]. Une solution de K_2 Ru $C\ell_5$, H_2O (5,4g; $1,44.10^{-2}$ mole) et de tartrate de sodium (16,6 g; $7,2.10^{-2}$ mole) dans 240 ml d'eau est chauffée à reflux pendant sept heures. A cette solution est alors ajoutée la bipyridine-2,2' (6,84 g; $4,38.10^{-2}$ mole) et le reflux est poursuivi pendant trois heures. Une solution chaude de chlorure de sodium (80 g) dans 50 ml d'eau est alors ajoutée. Le solide rouge orangé qui cristallise après refroidissement de la solution, est filtré et recristallisé dans le minimum d'eau. On obtient, après filtration et séchage, 6 g (8.10^{-3} mole) de $Ru(bipy)_3C\ell_2$, $6H_2O$.

V.1.2. Préparation des viologènes

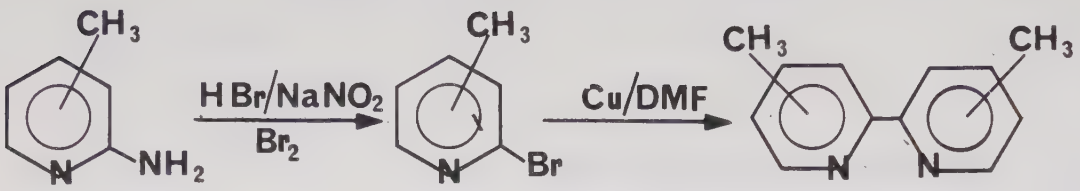
Parmi les viologènes utilisés dans ce travail (voir paragraphe III.2.2.), seul le methyl viologène[1] est un produit commercial (Sigma). Les autres viologènes ont été préparés par N-alkylation des bipyridines correspondantes par des halogénures ou dihalogénures d'alkyle en utilisant la méthode de Homer et Tomlinson (181).

Les composés [2] ,[3] et [14] résultent de la N,N'-dialkylation de la bipyridine-4,4' (Fluka) par, respectivement, le bromure de benzyle, le bromo-2 éthanol et le bromo-2 propane.

Les composés [4] à [6] et [13] ont été obtenus en faisant réagir sur la bipyridine-2,2' (Prolabo), respectivement, le dibromo-1,2 ethane, le dibromo-1,3 propane, le dibromo-1,4 butane et l'iodure de methyle.

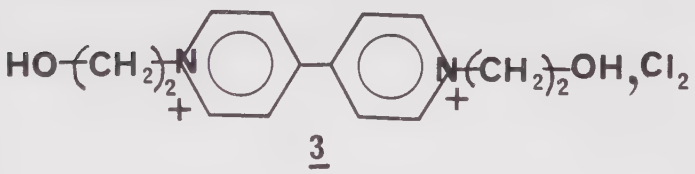
De même les viologènes [7] à [9] proviennent de la réaction entre la dimethyl-4,4' bipyridine-2,2' (Fluka) et, respectivement, le dibromo-1,2 ethane, le dibromo-1,3 propane et le dibromo-1,4 butane.

Les viologènes [10] , [11] et [12] ont été préparés par réaction entre le dibromo-1,2 ethane et, respectivement, la diméthyl-5,5' bipyridine-2,2', la diméthyl-6,6' bipyridine-2,2' et la diméthyl-3,3' bipyridine-2,2'. Ces trois bipyridines ont été synthétisées à partir des amino-2 pyridines substituées par un methyl en 3 en 5 ou en 6. La suite de réactions classiques utilisée est la suivante (224 à 227) :

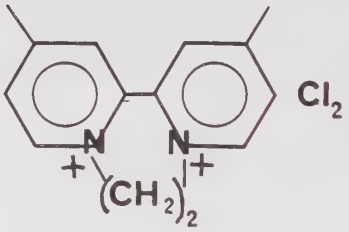


Le couplage est obtenu avec un rendement moyen de 40%.

Les réactions de N-alkylation conduisant à l'obtention des viologènes [2] à [14] ont été réalisées suivant deux modes opératoires différents (181). Nous décrirons ces deux méthodes d'alkylation en prenant comme exemple les préparations des viologènes [3] et [7].



3



7

V.1.2.1. Préparation du viologène [3] .

Suivant (181), 2g ($1{,}28.10^{-3}$ mole) de bipyridine-4,4' et 15 ml de bromo-2 ethanol sont chauffés à 140°C pendant 7 heures. Après refroidissement, le précipité qui s'est formé est filtré et lavé plusieurs fois à l'hexane. Après séchage le dibromure est recristallisé dans un mélange méthanol/eau en présence de charbon actif. Après refroidissement, le solide jaune-clair qui cristallise est filtré et séché (m = 1,5 g ; 4.10^{-3} mole).

Le passage du dibromure obtenu au viologène [3] qui est le dichlorure est réalisé en passant intermédiairement par un sel qui est peu soluble dans l'eau : le diamino-4,4' stilbène disulfonate-2,2' de N,N'-di(hydroxyethyl)bipyridinium-4,4'. Ce sel est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique dilué pour redonner l'acide disulfonique qui est insoluble dans l'eau et le viologène [3] qui reste en solution (183).

Suivant [183], 1,6 g d'acide diamino-4,4' stilbène disulfonique-2,2' (Koch-Light) est dissout dans 30 ml d'eau contenant 0,3 g de soude. A cette solution, est ajouté le dibromure préparé précédemment (1,5 g) dissout dans 10 ml d'eau. Un précipité se forme instantanément. Après une heure d'agitation à la température ambiante, le précipité est filtré. Le solide recueilli est lavé à l'eau et séché (m = 2,2 g). Le sel obtenu est suspendu dans 30 ml d'acide chlorhydrique (2 N). Après une heure d'agitation , la solution est filtrée . Le précipité blanc, qui est l'acide disulfonique insoluble dans l'eau, est lavé plusieurs fois à l'eau. Les filtrats sont regroupés et évaporés à sec au rotavapor. Le résidu solide blanc restant est recristallisé dans un mélange ethanol-eau. Après filtration et séchage sous vide sur P_2O_5, le viologène [3] (m = 0,7 g) est obtenu.

V.1.2.2. Préparation du viologène [7].

Suivant [181], 1g ($5,4.10^{-3}$ mole) de diméthyl-4,4' bipyridine-2,2' et 1 ml de dibromoethane dans 7 ml de nitrobenzène sont chauffés à 170°C pendant 7 heures. Après refroidissement du mélange réactionnel et addition de 30 ml de benzène, le précipité qui se forme est filtré et lavé à l'hexane (m = 2 g; $5,3.10^{-3}$ mole). Le précipité est mis en solution dans du méthanol (30 ml) et traité à chaud par le charbon actif. Le dibromure est précipité de la solution méthanolique filtrée et refroidie par addition d'un non-solvant : l'acétone. Après filtration et séchage, 1,4 g ($3,8.10^{-3}$ mole) de dibromure sont obtenus. Le passage au dichlorure [7] est réalisé par la même procédure que celle décrite dans le paragraphe précédent [183], seule la purification du dichlorure obtenu étant différente. En effet, après évaporation du filtrat, le résidu solide est dissout dans le minimum de méthanol et le dichlorure [7] est reprécipité par addition d'acétone (cette opération de purification par dissolution dans le méthanol et reprécipitation par l'acétone est réalisée à plusieurs reprises). Après séchage sous vide sur P_2O_5, le viologène [7] est obtenu (m = 0,7 g).

Tous les viologènes préparés pour cette étude, ainsi que le méthyl viologène, sont des composés très hygroscopiques. Ils ont donc été conservés en permanence dans un dessicateur sous vide sur P_2O_5.

V.1.3. Préparation des catalyseurs à base de platine colloïdal

Nous décrirons dans ce paragraphe la préparation des catalyseurs à base de platine colloïdal utilisés dans les expériences du Chapitre III , (paragraphe III.1).

V.1.3.1. Platine colloïdal A

Ce platine colloïdal A est préparé en suivant la procédure de Rampino et Nord [93], en réduisant une solution de chloroplatinate de potassium par l'hydrogène en présence d'alcool polyvinylique comme colloïde protecteur. A une solution de K_2PtCl_4 (Prolabo) (0,169 g; 4.10^{-4} mole) dans l'eau(96 ml) est ajoutée une solution aqueuse d'alcool polyvinylique* à 2% (100 ml). A la solution jaune clair résultante, on ajoute 0,8 ml d'une solution de soude à 4% et le mélange est porté à reflux pendant 10 mn. Une coloration brune apparait progressivement. Après refroidissement, la solution est transférée dans une éprouvette munie d'un robinet pour l'entrée d'hydrogène et d'un septum permettant de réaliser des prélèvements à l'aide d'une seringue. Après dégazage de la solution sous vide à la trompe à eau, celle-ci, maintenue sous agitation magnétique, est hydrogénée à pression atmosphérique pendant 24 heures. Le volume d'hydrogène consommé est de l'ordre de 40 ml. La solution noire de platine colloïdal obtenue est stable, aucun précipité n'apparaissant même après plusieurs mois de stockage.

V.1.3.2. Platines colloïdaux B

Les platines colloïdaux B (B.1, B.2, et B.3) sont obtenus en réduisant une solution de chloroplatinate de potassium par le borohydrure de sodium en présence d'alcool polyvinylique comme colloïde protecteur. Les platines colloïdaux B.1., B.2. et B.3 se différencient uniquement au niveau du rapport entre platine métallique et colloïde protecteur.

La préparation du platine colloïdal B.1 est en tout point semblable à celle du platine colloïdal A jusqu'à l'étape de réduction à partir de laquelle les deux préparations se diffèrent.

La solution à réduire est obtenue en mélangeant 50 ml d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique à 2%, 48 ml d'une solution de K_2PtCl_4 (0,088 g; 2.10^{-4} mole) et 0,4 ml de soude à 4%; elle est ensuite portée à ébullition pendant 10 mn. A la solution brune obtenue est ajouté , après refroidissement et sous forte agitation, le borohydrure de sodium (0,015 g; 4.10^{-4} mole). Le récipient est alors fermé avec un septum et l'agitation est poursuivie pendant 24 heures. La solution noire de platine colloïdal obtenue est stable et peut être stockée plusieurs mois.

Les platines colloïdaux B.2. et B.3. sont préparés de manière identique mais les solutions à réduire ont dans chaque cas une composition différente. Le platine colloïdal B.2. est préparé à partir d'une solution composée de 20 ml

* PVA Baker; viscosité d'une solution à 4% dans l'eau (à 20°C) : 55.65 cp

d'alcool polyvinylique à 2% et 78 ml d'eau contenant K_2PtCl_4 (0,088 g; 2.10^{-4} mole), le reste de la procédure étant identique.

Le platine colloïdal B.3 est préparé à partir d'une solution constituée de 98 ml d'alcool polyvinylique à 2% contenant K_2PtCl_4 (0,088 g; 2.10^{-4} mole). Le rapport platine/polymère est donc de 10 mg de Pt pour 250 mg de PVA dans le catalyseur B.1., 10 mg Pt/100 mg de PVA dans le catalyseur B.2 et 10 mg Pt/500 mg PVA dans le catalyseur B.3.

V.1.3.3. Platines colloïdaux C

V.1.3.3.1. Platine colloïdal C.1

Le platine colloïdal C.1 est préparé en réduisant une solution de chloroplatinate de potassium par le borohydrure de sodium en présence de polyéthylèneglycol* comme colloïde protecteur.

Le mode de préparation de ce catalyseur est identique à celui décrit pour le platine B.1 dans le paragraphe précédent, la solution d'alcool polyvinylique à 2% étant remplacée par une solution de polyéthylèneglycol à 2%.

V.1.3.3.2. Platine colloïdal C.2

Par une procédure adaptée de celle décrite par Turkevich et Kim pour la préparation du palladium colloïdal [138], le catalyseur C.2. a été préparé en réduisant une solution de chloroplatinate de potassium par le citrate de sodium en présence de polyéthylèneglycol comme colloïde protecteur.
A une solution composée de K_2PtCl_4 (0,015 g) dissout dans 50 ml d'eau et de 45 ml d'une solution de polyéthylèneglycol à 2% et portée au reflux, on ajoute 5 ml d'une solution de citrate de sodium à 1%. Le reflux est maintenu deux heures. Après refroidissement, la solution colloïdale jaune clair obtenue reste stable et peut être stockée plusieurs mois sans apparition de précipité.

V.1.3.4. Platine colloïdal D

Le platine colloïdal D est préparé en réduisant une solution de chloroplatinate de potassium par le borohydrure de sodium en présence de polyacrylate de sodium** comme colloïde protecteur.

La préparation de ce catalyseur est identique à celle décrite pour le platine colloïdal B.1 (paragraphe V.1.3.2), la solution d'alcool polyvinylique à

---

* Polyéthyléneglycol : Carbowax 20 M(Carlo Erba)

** Polyacrylate de sodium (Monomer - Polymer and Dajac Laboratories Inc.)

2% étant remplacée par une solution de polyacrylate de sodium à 2%.

V.1.3.5. Platine colloïdal E

Par une procédure identique à celle décrite par Turkevich et Kim pour la préparation du palladium colloïdal [138], le platine colloïdal E a été préparé en réduisant une solution de chloroplatinate de potassium par le citrate de sodium qui sert aussi d'agent stabilisant.

Le mode opératoire suivi pour préparer ce catalyseur est identique à celui utilisé pour le platine colloïdal C.2, la solution de polyéthylèneglycol à 2% (45 ml) étant remplacée par 45 ml d'eau.

V.1.3.6. Platines colloïdaux empoisonnés

Les platines colloïdaux empoisonnés sont préparés à partir du platine colloïdal B.1, en ajoutant à ce platine colloïdal des quantités connues de poisons divers : bipyridine-4,4'; thio-4 pyridine; bipyridine-2,2'; pipéridine; pyridine, bipipéridine-4,4'.

V.1.3.7. Catalyseurs colloïdaux bimétalliques

Les catalyseurs colloïdaux bimétalliques sont obtenus par réduction d'une solution de K_2PtCl_4 et d'un autre sel métallique par le borohydrure de sodium en présence de polyéthylèneglycol comme colloïde protecteur.
A une solution de K_2PtCl_4 (0,038 g; 9.10^{-5} mole) dans 25 ml d'eau est ajoutée une solution de polyéthylèneglycol à 2% (25 ml).Après addition de 0,2 ml d'une solution desoude à 4%, le mélange est porté à reflux pendant 10 mn. Dans la solution brune résultante, 10^{-5} mole d'un des sels ($RuCl_3$; K_2PdCl_4 ; $NiSO_4$; $CoCl_2$) est alors ajouté. Après dissolution de ce sel, la solution est agitée vivement et le borohydrure de sodium (0,008 g; 2.10^{-4} mole) est ajouté. Le récipient est alors bouché avec un septum et l'agitation est poursuivie pendant 24 heures. La solution noire obtenue est stable et peut-être stockée sans apparition de précipité.

V.1.3.8. Platines colloïdaux centrifugés

Les catalyseurs A.1, A.2 et A.3 ont été obtenus par centrifugation à partir d'une solution de platine colloïdal A dont la préparation a été décrite dans le paragraphe V.1.3.1.

V.1.3.8.1. Platine colloïdal A.1

Dix ml de platine colloïdal A sont centrifugés (centrifugeuse Beckman J 21B) à 20 000 tours par mn ($\sim$ 48 300 g) pendant 24 heures à 20°C. A la fin de la centrifugation, les 5 ml de la partie supérieure du surnageant sont prélevés à

l'aide d'une seringue pour donner la solution jaune claire de platine colloïdal A.1.

La concentration en platine de cette solution est déterminée par spectroscopie d'absorption atomique(Service Central de microanalyse du CNRS). Pour réaliser cette analyse, un volume connu de platine colloïdal A.1 est évaporé à sec. Le platine métallique présent est redissout par action de l'eau régale. L'analyse est alors réalisée après dilution par l'eau distillée jusqu'à un volume déterminé. La concentration en platine dans le platine colloïdal A.1. est $0,43.10^{-3}$M

V.1.3.8.2. Platines colloïdaux A.2 et A.3

La centrifugation de 10 ml de platine colloïdal à 12 000 tours par mn ($\sim$ 25 000 g) pendant 6 heures permet de séparer par pipettage un surnageant (platine colloïdal A.3) d'un culot noir visqueux. Ce culot noir visqueux est redissout dans un volume d'eau distillée égal au volume initial de platine colloïdal A (10 ml), cette solution donnant le platine colloïdal A.2.

L'analyse de la concentration en platine dans ces solutions donne, pour le platine colloïdal A.2, $0,16.10^{-3}$ M et, pour le platine colloïdal A.3, $1,6.10^{-3}$ M.

V.1.3.8.3. Microscopie électronique

La taille des particules de platine composant les différents catalyseurs a été mesurée par microscopie électronique (Microscope électronique Phillips E M 300). Les échantillons à observer sont préparés en déposant une goutte de platine colloïdal sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Après évaporation lente de l'eau, les particules métalliques se trouvent ainsi réparties uniformément sur la surface du film de carbone.

V.1.4. Préparation des catalyseurs à base d'oxydes métalliques

L'oxyde de ruthénium en poudre est un produit commercial Alpha Ventron (soluble form) ou Merck (RuO_2, xH_2O). Les catalyseurs supportés, par contre, ont été préparés.

V.1.4.1. RuO_2 déposé sur zéolite ou oxyde de titane

La préparation de ces catalyseurs supportés a été effectuée selon Lehn, Sauvage et Ziessel [164 b].

Une solution de chlorure de ruthénium (0,1 g; $3,8.10^{-4}$ mole) dans 20 ml de soude (8.10^{-2}M) est agitée à 70°C pendant une heure avec 1 g de zéolite (Alpha Ventron; Linde Molecular Sieve catalyst base) ou d'oxyde de titane (Alpha Ventron).

Le mélange réactionnel est évaporé à sec. Le résidu solide est broyé au mortier et placé ensuite dans un four à 210°C pendant 6 jours. Après refroidissement, le catalyseur est lavé à l'eau (2 × 20 ml) et séché à l'étuve (130°C) pendant 12 heures.

V.1.4.2. RuO_2/IrO_2 déposés sur zéolite

La préparation de ce catalyseur se fait par une méthode identique à la précédente,à partir d'une solution de chlorure de ruthénium (0,1 g; $3{,}8.10^{-4}$ mole) et d'acide hexachloroiridique(0,1 g; $1{,}9.10^{-4}$ mole) dans 20 ml de soude (8.10^{-2} M) et d'1 g de zéolite.

V.1.5. Préparation des tampons

Les tampons utilisés ont été préparés à partir des données de la littérature [228]. Leur concentration est 0,5 M. La nature des tampons utilisés varie avec le pH :
- tampons pH = 4 et 5 : acétate
- tampons pH = 6,7 et 8 : phosphate
- tampon pH = 9 : borate

V.1.6. Dichlorhydrate de N,N'-dimethyl bipipéridine-4,4'

Ce composé a été préparé par deux voies différentes. Dans une première expériences, ce composé a été obtenu en hydrogénant à pression atmosphérique le méthyl viologène en milieu aqueux (pH = 7). Pour confirmer la structure du produit obtenu, celui-ci a été identifié au composé authentique préparé à partir de la bipipéridine-4,4' selon Phillips et Mentha [130].

V.1.6.1. Hydrogénation du méthyl viologène

Une solution de méthyl viologène (7.10^{-4} mole) dans 25 ml de tampon pH = 7 placée dans une fiole à hydrogéner est dégazée sous vide. La solution est ensuite placée sous atmosphère d'hydrogène (à pression atmosphérique). Le catalyseur (platine colloïdal A : 10^{-5} mole ou PtO_2 : 5.10^{-5} mole) est alors introduit dans la solution (par injection à l'aide d'une seringue à travers un septum pour le Pt colloïdal par une garde à solide pour PtO_2). La consommation d'hydrogène est suivie sur une burette graduée. La réaction est arrêtée quand l'absorption d'hydrogène cesse. A ce moment 85 ml ($3{,}8.10^{-3}$ mole) d'hydrogène ont été consommés. La solution est alors filtrée , acidifiée par l'acide chlorhydrique puis évaporée à sec. Le résidu (0,15 g) est recristallisé à plusieurs reprises dans l'éthanol (pF = 318°C).

V.1.6.2. Dichlorhydrate de N,N'-dimethyl-bipipéridine-4,4'

Suivant [130], une solution de bipipéridine (Aldrich) (4 g) dans 5 ml

d'acide formique et 5 ml de formaldehyde (solution à 37% dans l'eau) est chauffée au bain-marie pendant 4 heures. Une deuxième portion d'acide formique (2,5 ml) et de formaldehyde (2,5 ml) est rajoutée et le chauffage est poursuivi une heure supplémentaire.

Après refroidissement, 50 ml de méthanol et 10 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à la solution qui est alors évaporée à sec au rotavapor. Le solide blanc est recristallisé à plusieurs reprises dans l'éthanol (pF : 320°C) (pF = 320.322°C [130]).

V.2. Les expériences photochimiques : appareillage et protocole expérimental

V.2.1. Appareillage

Le montage utilisé est composé :

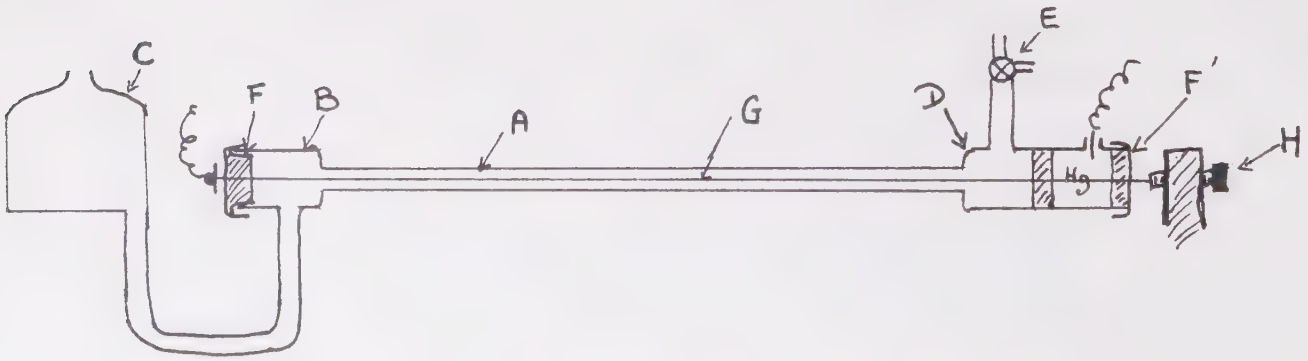
a) d'une source lumineuse : c'est un projecteur de diapositive (Rollei P 360) équipé d'une lampe quartz-halogène (250 watts).

b) d'un filtre liquide (chemin optique 10 cm) composé de sulfate de suivre (40 g), d'alun de fer (2 g), de 5 ml d'acide sulfurique dissouts dans 1 litre d'eau [229] et qui est transparent pour les longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 600 nm.

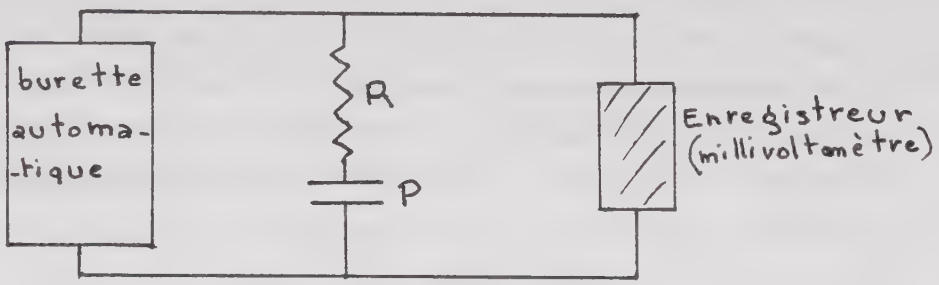
c) d'une lentille permettant de concentrer le faisceau lumineux sur la cellule d'irradiation.

d) d'une cellule d'irradiation d'un volume de 30 ml refroidie par une circulation d'eau, équipée d'une tubulure latérale fermée par un septum et d'une sortie reliée à la burette automatique par un tuyau de polyéthylène. Le contenu de la cellule d'irradiation est agité vigoureusement à l'aide d'un barreau aimanté. Entre la cellule d'irradiation et la burette automatique est interposé un petit flacon-laveur contenant une solution de soude (5 N), ce qui permet d'éliminer le gaz carbonique produit en même temps que l'hydrogène.

e) d'une burette automatique fonctionnant sur un principe décrit par Davis et Stevenson [230]. Une représentation schématique de cette burette est donnée ci-dessous.



Cette burette est composée d'un tube calibré (A) (diamètre intérieur: 3 mm; longueur : 900 mm) d'une capacité d'environ 6 ml rempli de mercure auquel sont soudés à chaque extrémité deux tubes de verre de diamètre plus grand. L'une des extrémités (B), est reliée par une tubulure latérale et un tuyau souple à un réservoir de grand diamètre (200 mm) (C) contenant du mercure. L'autre (D) porte une tubulure latérale sur laquelle est fixé un robinet à 3 voies (E). Chaque extrémité du tube est fermée par un septum (F et F'). Le robinet à 3 voies permet de mettre en relation la burette soit avec l'extérieur, soit avec la cellule d'irradiation. Le tube calibré est parcouru en son centre par un fil résistant (G) (Résistance en alliage Chrome-Nickel-0,15 mm de diamètre; Metal Imphy) qui traverse les septums à chaque extrémité. Ce fil est maintenu fixe à une extrémité et à l'autre est solidaire d'une vis permettant de régler sa tension (H). Le fil résistant est traversé par un courant constant fourni par un circuit simple schématisé ci-dessous.



P représente une source de potentiel stable (décaleur d'origine pour potentiométrie type D.2.GN (Tacussel)) et R une résistance de quelques KΩ . Un enregistreur (Servotrace (Sefram)) qui joue le rôle d'un millivoltmètre est branché aux bornes du fil résistant.

Le principe de fonctionnement de l'ensemble est le suivant. Au repos, le mercure remplira tout le tube calibré et annulera donc totalement la résistance du fil. En fonctionnement, quand un gaz pénètrera dans la burette, il repoussera le mercure, ce qui aura comme conséquence de libérer une partie du fil qui pourra alors jouer son rôle de résistance. Ceci provoquera une variation linéaire de voltage aux bornes du fil que l'on enregistra à l'aide du millivoltmètre (enregistreur).

L'étalonnage de l'appareil est réalisé en injectant des volumes connus de gaz à l'aide d'une seringue et en reliant ces volumes aux variations de tension notées sur l'enregistreur. Une fois l'équivalence V (en ml) - Δ de tension(en mv) connue, l'enregistrement, en fonction du temps, de la variation de tension aux bornes du fil résistant provoqué par un dégagement gazeux produit dans une

réaction quelconque, permettra d'accéder à deux renseignements intéressants : (i) le volume total de gaz obtenu après un temps donné, (ii) la vitesse de dégagement.

V.2.2. Protocole expérimental

Les quantités nécessaires de $Ru(bipy)_3Cl_2$, de viologène et d'EDTA (EDTA Na_2, $2H_2O$ - Sigma) sont mises en solution dans 30 ml de tampon de pH approprié. Le pH de la solution est alors mesuré et éventuellement réajusté au pH initial du tampon.

La solution à irradier est transférée dans la cellule d'irradiation qui est ensuite connectée à la burette automatique. Cette solution est dégazée pendant 15 mn par un barbottage d'argon qui est introduit dans la cellule par une aiguille traversant le septum (le robinet à 3 voies de la burette automatique est dans la position reliant directement la cellule à l'extérieur). Après le dégazage, la quantité nécessaire de platine colloïdal est injectée dans la solution à l'aide d'une seringue à travers le septum (Dans les expériences utilisant des catalyseurs solides (RuO_2), le catalyseur est introduit dans la cellule d'irradiation avant la solution à irradier). L'agitation magnétique est alors mise en route. Le robinet à 3 voies de la burette automatique est ensuite placé dans la position reliant la cellule d'irradiation à l'intérieur de la burette automatique. La solution est alors irradiée, le point de départ ($t = 0$) étant repéré simultanément sur le papier de l'enregistreur (vitesse de déroulement du papier : 1 $mm.mn^{-1}$). Quand le volume de gaz produit atteint 6 ml, la burette est vidée à l'aide d'une seringue par le robinet à 3 voies, cette opération étant répétée autant de fois que nécessaire. Les tracés obtenus avec l'enregistreur permettent d'accéder à la vitesse de dégagement (pente de la courbe) et au volume de gaz obtenu quand la réaction a cessé spontanément (plateau).

Quand la concentration en viologène présent dans la solution irradiée doit être suivie en fonction du temps, des prélèvements sont réalisés à travers le septum avec une microseringue (10 µl) et ensuite analysés par H.P.L.C.

V.3 LES ANALYSES PAR H.P.L.C.

La quantité de méthyl viologène présent dans la solution en cours d'irradiation (ou dans les expériences électrochimiques) est déterminée en analysant par H.P.L.C. des échantillons (8 à 10 µℓ) prélevés directement dans le milieu réactionnel à travers un septum à l'aide d'une microseringue.

Les analyses ont été réalisées avec un instrument analytique Waters Ass. constitué d'un injecteur (model U 6K) et d'une pompe (model 6 000 A) équipé d'un spectrophotomètre comme détecteur (Waters Ass., model 440) (longueur d'onde de détection : 240 nm) couplé à un enregistreur et d'une colonne µ Bondapak - C 18 (Waters Ass.).

L'éluent utilisé [114] est composé de tampon phosphate pH = 5 [228] (80% en volume), de méthanol (20% en volume) et de réactif PIC B7 (Waters Ass.). La vitesse d'élution est 1 ml. mn^{-1}.

Dans ces conditions d'analyse, le méthyl viologène a un volume de rétention de 4,4 ml (pour d'autres viologènes, par exemple [5] et [8] , les volumes de rétention sont respectivement de 3,6 ml et 5,2 ml).

La quantité de méthyl viologène présent dans la solution en fonction du temps est mesurée de manière relative par rapport à la quantité initialement présente. La première étape consiste à analyser plusieurs échantillons (généralement 3) prélevés avant le début de la réaction. Le découpage et la pesée, dans les chromatographes obtenus, des pics correspondant au méthyl viologène, permettent, après l'établissement d'une moyenne entre les échantillons, de définir un poids moyen du pic correspondant à 100% de méthyl viologène. La même opération sera ensuite réalisée pour tous les échantillons prélevés en fonction du temps au cours de la réaction. Le rapport entre le poids du pic du méthyl viologène pour une analyse à un temps donné et celui correspondant à 100% de méthyl viologène donnera la fraction de méthyl viologène encore présent dans la solution au moment de l'analyse.

V.4. LES EXPERIENCES ELECTROCHIMIQUES

Deux montages électrochimiques ont été employés ; ils se différencient au niveau des cellules d'électrolyse utilisées.

Dans le premier montage, utilisé pour les expériences électrochimiques du chapitre II, la cellule d'électrolyse est constituée de 3 compartiments séparés par des verres frittés. Le compartiment cathodique contient 100 ml de tampon (pH = 5 ou 7) dans lequel est dissout le méthyl viologène (10^{-4} mole) alors que les compartiments anodique et intermédiaire contiennent du tampon pur.

Le montage électrochimique est composé de trois électrodes et d'une source de courant [231]. La réduction électrochimique du méthyl viologène est réalisée sur une électrode de mercure maintenue à un potentiel constant de - 0,7 v par rapport à une électrode de référence au calomel grâce à un potentiostat (Tacussel PRT 100.1 × M). L'électrode auxiliaire utilisée est une électrode en graphite. Le compartiment cathodique est agité vigoureusement avec un agitateur magnétique, ce qui permet de renouveler en permanence la surface de l'électrode en mercure.

Les trois compartiments sont dégazés avant le début de la réduction par un barbottage à l'hydrogène et un courant d'hydrogène est ensuite maintenu en permanence au-dessus des solutions pendant toute la réaction. Quand la réaction est réalisée en présence de platine colloïdal, celui-ci est injecté au moment choisi dans la solution de méthyl viologène par un septum équipant le compartiment cathodique . Ce septum est également utilisé pour prélever les échantillons à analyser en H.P.L.C.

Dans le deuxième montage, utilisé pour les expériences électrochimiques du Chapitre III, la cellule d'électrolyse est constituée de deux compartiments indépendants reliés par un pont conducteur constitué d'agar-agar et de KCℓ [232]. Le compartiment cathodique contient 60 ml de tampon (pH = 6,8 ou 9) dans lequel est dissout le méthyl viologène (3.10^{-5} mole) et auquel est ajouté l'oxyde de ruthénium en poudre ($1,5.10^{-4}$ mole). Ce compartiment cathodique est connecté à la burette automatique utilisée pour mesurer les dégagements gazeux. Le compartiment anodiqu

contient 50 ml de tampon (pH = 6, 8 ou 9) dans lequel est dissout de l'EDTA (6.10^{-3} mole). Le montage électrochimique utilisé dans ce deuxième appareillage est identique à celui décrit précédemment.

Les deux compartiments sont dégazés par barbottage (Argon ou Hydrogène selon les expériences) avant le début de la réduction. Le compartiment cathodique est agité vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique pour maintenir en suspension l'oxyde de ruthénium en poudre. Les échantillons à analyser en H.P.L.C. sont prélevés en cours de réaction à l'aide d'une microseringue , à travers un septum équipant le compartiment cathodique.

V.5. ANALYSE DES PRODUITS DE DEGRADATION

de l'EDTA

Pour confirmer le schéma de dégradation de l'EDTA que nous avons proposé dans le Chapitre II, nous avons tenté de mettre en évidence la présence, en fin d'irradiation, d'acide glyoxylique. Pour cela, nous avons préparé un dérivé caractéristique de ce produit, la dinitro-2,4 phenylhydrazone. Nous avons utilisé le mode opératoire proposé par Enns et Burgers [99]. Nous décrirons l'analyse qui a été réalisée pour l'expérience n°6 du Tableau II. Après la fin de l'irradiation, la solution (30 ml de tampon pH = 5) qui contient $Ru(bipy)_3^{2+}$, le méthyl viologène le platine colloïdal et les produits de dégradation de l'EDTA est acidifiée à pH = par l'acide chlorhydrique concentré pour faire éventuellement précipiter l'EDTA qui n'aurait pas été consommé (dans cette expérience aucun précipité n'apparait). La solution est ensuite concentrée au rotavapor, ce qui permet en même temps d'éliminer l'aldehyde formique éventuellement formé au cours de l'irradiation. Le résidu liquide obtenu est refroidi dans un bain de glace et une solution de dinitro-2,4 phenylhydrazine (0,5 g) dans 10 ml de méthanol et 2 ml d'acide sulfurique est alors ajoutée. Un précipité jaune se forme instantanément. La solution est encore agitée 1 heure à 0°C.

Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché (m = 0,21 g soit 8.10^{-4} mole). Après deux recristallisations dans un mélange méthanol/eau, la dinitro-2,4 phenylhydrazone fond, avec décomposition, à 184-185°C (pF = 185.186°C [99]). Le volume d'hydrogène produit dans cette réaction (expérience n°6 , Tableau II) étant 25 ml ($1,1.10^{-3}$ mole), le rendement en acide glyoxylique par rapport à l'hydrogène est donc de 75%.

V.6. PHOTOLYSE PAR ECLAIR LASER

Les expériences de spectroscopie par éclair laser ont été réalisées par E. AMOUYAL et B. ZIDLER (Laboratoire des Processus Photophysiques et Photochimiques - Orsay).

L'appareillage utilisé est constitué [101, 186] :

- d'un laser à azote comme source d'excitation (λ = 337 nm; longueur des pulses : 3 ns; énergie par pulse : 0,2 m J)
- d'un système de détection constitué d'une lampe d'analyse xenon, d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur et d'un oscilloscope.

Toutes les solutions sont dégazées avant irradiation par des cycles congélation/pompage sous vide.

REFERENCES

1) P.J. ANTONY, La Recherche, 101 (1979) 692.
2) Projet Alter. Le Groupe de Bellevue (Editions SYROS - 1978)
3) Au soleil de l'an 2000. Que Choisir ? Spécial Energie (1978).
4) Energie solaire, conversion et applications. (G. CHASSAGNE, C. DUPUY, M. LEVY, éditeurs). Editions du C.N.R.S. (1978).
5) A. MORADPOUR, L'Actualité Chimique, Février 1980.
6) P. CHARTIER, S. MERIAUX, La Recherche, 113 (1980) 766.
7) P. HAGENMULLER, La Recherche, 81 (1977) 756.
8) Le stockage de l'énergie électrique excédentaire produite par les centrales nucléaires en période de faible consommation (nuits, été..) posera, surtout en France, un problème dans les prochaines années. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est une des solutions les plus crédibles et renforce donc l'intérêt fondamental des recherches permettant le stockage de l'énergie solaire sous forme d'hydrogène.
9) S. SATO, Thermochemical Hydrogen production, p. 81 dans "Solar-hydrogen energy systems", édité par T. OHTA (Pergamon Press, 1979).
10) J.E. ZAJIC, A. MARGARITIS, J.D. BROSSEAU,Int. J. Hydrogen Energy, 4 (1979)385.
11) P.F. WEAVER, S. LIEN, M. SEIBERT, Solar Energy, 24 (1980), 3.
12) J.R. BENEMANN, N.M. WEARE, Science, 184 (1974)174.
13) J.W. NEWTON, Science, 191 (1976) 559.
14) H. GERISCHER, in"Physical Chemistry : an Advanced Treatise". Vol. 9A, p. 463 (Edited by H. Eyring;Academic Press, New York, 1970).
15) S.J. FONASH, CRC Crit. Rev. Solid State and Materials Sciences, 9 (1980) 107.
16) I.E.E.E. Transactions on electron devises.
Special Issue on photovoltaic devices Vol. ED. 27 (1980) n°4.
17) A. HELLER, B. MILLER, Electrochim. Acta,25 (1980), 29.
18) K. RAJESHWAR, P. SINGH, J. DUBOW, Electrochim. Acta, 23 (1978) 1117.
19) A.J. NOZIK, Ann. Rev. Phys. Chem., 29 (1978) 189.
20) H.P. MARUSKA, A.K. GHOSH, Solar Energy, 20 (1978) 443.

21) L.A. HARRIS, R.H. WILSON, Ann. Rev. Mater. Sci., 8 (1978) 99.

22) a- A.J. BARD, J. of Photochemistry, 10 (1979) 59.
b- A.J. BARD, Science, 207 (1980) 139.

23 a- R. MEMMING, Philips Tech. Rev., 38 (1978/79) 160.
b- R. MEMMING, Electrochim. Acta, 25 (1980) 77.

24) M.A. BUTLER, D.S. GINLEY, J. Mater. Sci.,15 (1980) 1.

25) V. BALZANI, L. MOGGI, M.F. MANFRIN, F. BOLLETTA, M. GLERIA, Science, 189(1975) 852.

26) R.J. MARCUS, Science, 123 (1956) 399.

27) D.D. DAVIS, G.K. KING, K.L.STEVENSON, E.R. BIRNBAUM, J.H. HAGEMAN, J. Solid State Chem., 22 (1977) 63.

28) M.D. ARCHER, Photochemistry, 6 (1975) 739;
ibid, 7 (1976) 561; ibid, 8 (1977) 571.

29) Pour les ions V^{2+}, Cr^{2+} et Eu^{2+}, il s'agit en fait d'une photocatalyse et non d'un stockage d'énergie puisque les couples (V^{2+}/V^{3+} = - 0,25 v), (Cr^{2+}/Cr^{3+} = - 0,41 v) et (Eu^{2+}/Eu^{3+} = - 0,43 v) sont thermmody-namiquement capablesde réduire l'eau.

30) a- L.J. HEIDT, M.E. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 2476.
b- L.J. HEIDT, A.F. McMILLAN, Science, 117 (1953) 75.
c- L.J. HEIDT, A.F. McMILLAN, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 2135.

31) Y. HASS, G. STEIN, M. TOMKIEWICZ, J. Phys. Chem., 74 (1970) 2558.

32) D.D. DAVIS, K.L. STEVENSON, G.K. KING, Inorg. Chem. 16 (1977) 670.

33) M. BRANDYS, G. STEIN, J. Phys. Chem., 82 (1978) 852.

34) W.C. TROGLER, D.K. ERWIN, G.L. GEOFFROY, H.B. GRAY, J. Amer. Chem. Soc., 100, (1978) 1160.

35) a- K.R. MANN, N.S. LEWIS, V.M. MISKOWSKI, D.K. ERWIN, G.S. HAMMOND, H.B. GRAY, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5525.
b- I.S. SIGAL, K.R. MANN, H.B. GRAY, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 7252.

36) A. CAMUS, C. COCEVAR, G. MESTRONI, J. Organometal. Chem., 39 (1972) 355.

37) T. KRUCK, G. SYLVESTER, I.P. KUNAU, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,10 (1971) 725.

38) a- C. GIANOTTI, M.L.H.GREEN,J.C.S. Chem. Com., (1972) 1114.
b- K. ELMITT, M.L.H. GREEN, R.A. FORDER, I. JEFFERSON, K. PROUT, J.C.S. Chem. Com., (1974) 747.
c- L. FARRUGIA, M.L.H. GREEN, J.C.S. Chem. Com., (1975) 416.

39) a- J.R. BOLTON, First International Conference on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (August 1976) (London-(Ontario) - Canada). Book of Abstracts, Abstract E.11.
b- J.R. BOLTON, J. Solid State Chem., 22 (1977) 3.

40) P. JOLIOT, A. JOLIOT, La Recherche, 88 (1978) 331.
41) Y. de KOUCHKOVSKY, La bioconversion de l'Energie Solaire, p. 26 (C. Gavach, Editeur; Masson (1981)).
42) P. MATHIS, ibid, p. 40.
43) J.R. BOLTON, Science, 202 (1978) 705.
44) R. RADMER, G. CHENIAE, in Topics in Photosynthesis. Vol. 2, p. 303 (J. Barber, editeur) (Elsevier, 1977).
45) R. DELOSME, ref. (41), p. 163.
46) K. SAUER, Acc. Chem. Res., 13 (1980) 249.
47) A.I. KRASNA, Enzyme Microb. Technol., 1 (1979) 165.
48) K.K. RAO, D.O. HALL, Topics in photosynthesis, Vol. 3, p. 299 (J. Barber, éditeur) (Elsevier, 1979).
49) P.C. HALLENBECK, J.R. BENEMANN, Ibid. p. 331.
50) M.S. CHAN, C.A. EVANS, S. MARKIEWICZ, R. SPARKS, J.R. BOLTON, First International Conference on the Photo-Chemical Conversion and Storage of Solar Energy (August 1976) (London (Ontario) Canada). Book of Abstracts, Abstract E 7.
51) B.V. KORIAKIN, T.S. DZHABIEV, A.E. SHILOV, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 233, (1977) 620.
52) J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, Nouv. J. Chim. 1 (1977) 449.
53) A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, P. KELLER, H. KAGAN, Nouv. J. Chim. 2 (1978) 547.
54) a- A. PICCINI, L. MARINO, Z. Anorg. Allg. Chem., 32 (1902) 55.
b- P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XII, page 107 (Masson, 1958).
55) a- F. MILLICH, G. OSTER, J. Amer. Chem. Soc., 81, (1959) 1357.
b- G.K. OSTER, G. OSTER, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5543.
56) a- J. JOUSSOT-DUBIEN, J. FAURE, J. Chim. Phys., (1963) 1214.
b- J. FAURE, J. JOUSSOT-DUBIEN, J. Chim., Phys., (1966) 622.
57) a- R. BONNEAU, J. JOUSSOT-DUBIEN, J. FAURE, Photochem. Photobiol., 17, (1973) 313.
b- R. BONNEAU, P. FORNIER de VIOLET, J. JOUSSOT-DUBIEN, Photochem. Photobiol., 19 (1974) 129.
c- R. BONNEAU, J. PEREYRE, Photochem. Photobiol., 21 (1975) 173.
58) J.S. BELLIN, R. ALEXANDER, R.D. MAHONEY, Photochem.Photobiol., 17 (1973) 17.
59) D.J. FIFE, W.M. MOORE, Photochem. Photobiol., 29 (1979) 43.
60) V. BALZANI, V. CARASSITI, Photochemistry of coordination compounds. (Academic Press, London (1970)).

61) V. BALZANI, F. BOLLETTA, M.T. GANDOLFI, M. MAESTRI, Top. Curr. Chem., 75 (1978) 1.

62) T.J. MEYER, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 94.

63) Inorganic and Organometallic Photochemistry, M.S. WRIGHTON éditeur; Advances in Chemistry Series, 168 (1978). (American Chemical Society; Washington, D.C.

64) a- N. SUTIN, J. Photochem., 10 (1979) 19 et références citées.
b- N. SUTIN, C. CREUTZ, Pure and Appl. Chem., 52 (1980) 2717.

65) J.D. MILLER, R.H. PRINCE, J. Chem. Soc. A, (1966) 1048.

66) J.N. DEMAS, A.W. ADAMSON, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 5159.

67) C.T. LIN, W. BOTTCHER, M. CHOU, C. CREUTZ, N. SUTIN, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 6536.

68) H. D. GAFNEY, A.W. ADAMSON, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 8238.

69) R.W. HARRIGAN, G.A. CROSBY, J. Chem. Phys., 59 (1973) 3468.

70) M.S. WRIGHTON, C. and E. News, (1979) 29 .

71) J.C. LUONG, R.A. FALTYNEK, M.S. WRIGHTON, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 7892

72) C.R. BOCK, J.A. CONNOR, A.R. GUTIERREZ, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN, B.P. SULLIVA J.K. NAGLE, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 4815.

73) C. CREUTZ, N. SUTIN, Inorg. Chem., 15 (1976) 496.

74) T. SAJI, S. AOYAGUI, J.Electroanal. Chem., 58 (1975) 401.

75) F. BOLETTA, M. MAESTRI, V. BALZANI, J. Phys. Chem., 80 (1976) 2499.

76) C. CREUTZ, N. SUTIN, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 72, (1975) 2858.

77) La dissociation de l'eau en H_2 et O_2 par des monocouches d'un dérivé amphiphile de $Ru(bipy)_3^{2+}$, a été reportée dans une publication (G. SPRINTSCHNICK, H. SPRINTSCHNICK, P. KIRSCH, D. WHITTEN, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 2337) mais ce résultat n'a jamais pu être reproduit (78).

78) a- G. SPRINTSCHNICK, H. SPRINTSCHNICK, P. KIRSCH, D. WHITTEN, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 4947.
b- S. VALENTY, G. GAINES, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 1285.
c- K. SEEFELD, D. MOBIUS, H. KUHN, Helv. Chim. Acta, 60 (1977) 2608.
d- A. HARRIMAN, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1977) 777.
e- L. YELLOWLEES, R. DICKINSON, C. HALLIDAY, J. BONHAM, L. LYONS, Aust. J. Chem., 31 (1978) 431.

79) D.G. WHITTEN, Acc. Chem. Res., 13 (1980) 83.

80) C.R. BOCK, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974)4710.

81) C.T. LIN, N. SUTIN, J. Phys. Chem., 80 (1976) 77.

82) C. CREUTZ, Inorg. Chem., 17 (1978) 1046.
83) G. M. BROWN, B.S. BRUNSCHWIG, C. CREUTZ, J.F. ENDICOTT, N. SUTIN, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 1299.
84) R.C. YOUNG, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 4710.
85) C.P. ANDERSON, T.J. MEYER, D.J. SALMON, R.C. YOUNG, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 1980.
86) P.J. DELAIVE, J.T. LEE, H.W. SPRINTSCHNICK, H. ABRUNA, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 7094.
87) S. HUNIG, H. BERNETH, Top. Curr. Chem., 92 (1980) 1.
88) a- L. MICHAELIS, Biochem. Z., 250 (1932) 564.
b- L. MICHAELIS, E.S. HILL, J. Gen. Physiol., 16 (1933) 859.
89) E.M. KOSOWER, J.L. COTTER, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 5524.
90) E. STECKHAN, T. KUWANA, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78 (1974) 253.
91) R.F. HOMER, G.C. MESS, T.E. TOMLINSON, J. Sci. Food Agric., 11 (1960) 309.
92) D.E. GREEN, L.H. STICKLAND, Biochem. J., 28 (1934) 898.
93) L.D. RAMPINO, F.F. NORD; J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 2745.
94) J.R. MERKEL, W.J. NICKERSON, Biochim. Biophys. Acta, 14 (1954) 303.
95) G. OSTER, N. WOTHERSPOON, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 4836 et références citées.
96) W.R. FRISELL, C.W. CHUNG, C.G. MACKENZIE, J. Biol. Chem., 234 (1959) 1297.
97) S.G. COHEN, A. PAROLA, G.H. PARSONS, Chemical Reviews, 73 (1973) 141.
98) A. I. KRASNA, Photochem. Photobiol., 29 (1979) 267.
99) K. ENNS, W.H. BURGESS, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 5766.
100) F.C. GOODSPEED, B.L. SCOTT, J.G. BURR, J. Phys. Chem., 69 (1965) 1149.
101) P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, H. KAGAN, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 377.
102) M. GOHN, N. GETOFF, Z. Naturforsch., 34A (1979) 1135.
103) I. OKURA, S. NAKAMURA, N. KIM-THUAN, K. I. NAKAMURA, J. Mol. Catal., 6 (1979) 261.
104) O. JOHANSEN, A. LAUNIKONIS, J.W. LODER, A.W.H. MAU, W.H.F. SASSE, J.D. SWIFT, D. WELLS , Aust. J. Chem., 34 (1981) 981.
105) a- G. PORTER, in Techniques of Organic Chemistry, Vol. VIII, part. II, page 1055.
(A. Weissberger, éditeur; Interscience publishers, 1967).
b- E. AMOUYAL, Thèse de doctorat d'Etat. Université Paris 6 (1976).
106) R. BENSASSON, C. SALET, V. BALZANI, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 3732.
107) U. LACHISH, P.P. INFELTA, M. GRATZEL, Chem. Phys. Lett., 62 (1979) 317.

108) K. KALYANASUNDARAM, J. KIWI, M. GRATZEL, Helv. Chim. Acta, 61 (1978) 2720.
109) S.F. CHAN, M. CHOU, C. CREUTZ, T. MATSUBARA, N. SUTIN, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 369.
110) K. TAKUMA, M. KAJIWARA, T. MATSUO, Chem. Lett. ,(1977) 1199.
111) G. M. BROWN, S.F. CHAN, C. CREUTZ, H.A. SCWARZ, N. SUTIN, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 7639.
112) A.I. KRASNA, Photochem. Photobiol., 31 (1980) 75.
113) S.H. YUEN, J.E. BAGNESS, D. MYLES, Analyst, 92 (1967) 375.
114) P.J. TWITCHETT, A.C. MOFFAT, J. Chromatogr. , 111 (1975) 149.
115) P.J. SMITH, C.K. MANN, J. Org. Chem. , 34 (1969) 1821.
116) O. JOHANSEN, A. LAUNIKONIS , A.W.H. MAU, W.H.F. SASSE, Aust. J. Chem., 33 (1980) 1643.
117) C.P. ANDRIEUX, J.M. SAVEANT, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 4671.
118) M. KIRCH, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, Helv. Chim. Acta, 62 (1979) 1345.
119) J. KIWI, M. GRATZEL, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 624.
120) K. KALYANASUNDARAM, M. GRATZEL, ibid., 18 (1979) 701.
121) a- J. KIWI, M. GRATZEL, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 7214.
b- J. KIWI, M. GRATZEL, Nature, 281 (1979) 657.
122) K. KALYANASUNDARAM, M. GRATZEL, Helv. Chim. Acta, 63 (1980) 478.
123) J. KIWI, E. BORGARELLO, E. PELIZZETTI, M. VISCA, M. GRATZEL, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 646.
124) K. MONSERRAT, M. GRATZEL, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1981) 183.
125) a- I. OKURA, N. KIM-THUAN, J. Mol. Catal., 5 (1979) 311.
b- I. OKURA, N. KIM-THUAN, J. Mol. Catal., 6 (1979) 227.
c- I. OKURA, N. KIM-THUAN, J. Mol. Catal., 6 (1979) 449.
126) I. OKURA, M. KABAYASHI, N. KIM-THUAN, S. NAKAMURA, K.I. NAKAMURA, J. Mol. Catal 8 (1980) 385.
127) N. KIM-THUAN, I. OKURA, J. Photochem., 13 (1980) 257.
128) I. OKURA , S. KUSUNOKI, N. KIM-THUAN, M. KOBAYASHI, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1981) 56.
129) G. McLENDON, D.S. MILLER, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1980) 533.
130) A.P. PHILLIPS, J. MENTHA, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 6393.
131) O. JOHANSEN, J.E. LANE, A. LAUNIKONIS, A.W. H. MAU, W.H.F. SASSE, J.D. SWIFT, Abstract IV 6, p. 145, Book of Abstracts, 3rd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (Boulder (Colorado)- USA) (August 1980).

132) J.R. HARBOUR, V. CHOW, J.R. BOLTON, Can. J. Chem., 52 (1974) 3549.
133) J.A. FARRINGTON, M. EBERT, E.J. LAND, J. Chem. Soc. Faraday I, (1978) 667.
134) C.C. BLACK, Biochim. Biophys. Acta, 120 (1966) 332.
135) R.A. MARCUS, Ann. Rev. Phys. Chem., 15 (1964) 155.
136) D. REHM, A. WELLER, Israel J. Chem., 8 (1970) 259.
137) Polymer Handbook Second Edition
(J. Brandrup et E.H. Immergut, éditeur)(Wiley-Interscience, 1975).
138) J. TURKEVICH, G. KIM, Science, 169 (1970) 873.
139) P.N. RYLANDER, Catalytic hydrogenation over platinum metals (Academic Press, 1967).
140) J.H. SINFELT, Reviews of Modern Physics, 51 (1979) 569.
141) R. GOMEZ, G. GORRO, G. DIAZ, A. MAUBERT, F. FIGUERAS, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 677 et références citées.
142) M. BOUDART, Adv. Catal., 20 (1969) 153.
143) G.C. BOND, Plat. Met. Rev., 19 (1975) 126.
144) J.F. HAMILTON, R.C. BAETZOLD, Science, 205 (1979) 1213.
145) J.H. SINFELT, Crit. Rev. Solid State Sci., 4 (1974) 311.
146) G.A. SOMORJAI, Surface Sci., 89 (1979) 496.
147) G.A. SOMORJAI, Adv. Catal., 26 (1977) 1.
148) W.M.H. SACHTLER, R.A. VAN SANTEN, Adv. Catal., 26 (1977) 69.
149) a- C.A. BROWN, H.C. BROWN, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 1003.
b- ibid, 85 (1963) 1005.
150) Nouveau Traité de Chimie Minérale (P. PASCAL).
Tome XVII, page 486 (Masson, 1963).
151) R. VAN HARDEVELD, F. HARTOG, Surface Sci., 15 (1969) 189.
152) a- A. CHAMBELLAN, J.M. DARTIGUES, C. COROLLEUR, F.G. GAULT, Nouv. J. Chim., 1 (1977) 41 et références citées.
b- J.M. DARTIGUES, A. CHAMBELLAN, S. COROLLEUR, F.G. GAULT, A. RENOUPREZ, B. MORAWECK, P. BOSCH-GIRAL, G. DALMAI-IMELICK, Nouv. J. Chim., 3 (1979) 591 et références citées.
153) R.C. BAETZOLD, M.G. MASON, J.F. HAMILTON, J. Chem. Phys., 72 (1980) 366.
154) J. BARBIER, P. MARECOT, R. MAUREL, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 385 et références citées.
155) F. FIGUERAS, S. FUENTES, C. LECLERCQ, in Growth and properties of Metal clusters, p. 525, (J. Bourdon, éditeur) (Elsevier, 1980).

156) a- H. HIRAI, Y. NAKAO, N. TOSHIMA, J. Macromol. Sci. Chem., A 12 (1978) 1117.
b- H. HIRAI, ibid, A 13 (1979) 633.
c- H. HIRAI, Y. NAKAO, N. TOSHIMA, ibid, A 13, (1979) 727.

157) a- D. MEISEL, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 6133.
b- K. KOPPLE, D. MEYERSTEIN, D. MEISEL, J. Phys. Chem., 84 (1980) 870.
c- D. MEISEL, W.A. MULAC, M.S.MATHESON, J. Phys. Chem., 85 (1981) 179.

158) a- E. BORGARELLO, J. KIWI, E. PELIZZETTI, M. VISCA, M.GRATZEL, Nature, 289 (1981) 158.
b- D. DUONGHONG , E. BORGARELLO, M. GRATZEL, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 4685.

159) I. OKURA, S. KUSUNOKI, N. KIM-THUAN, M. KOBAYASHI, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1981) 56.

160) L.D. RAMPINO, K.E. KAVANAGH, F.F. NORD, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 29 (1943) 246.

161) P. KELLER, A. MORADPOUR, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 7193.

162) P.J. DE LAIVE, B.P. SULLIVAN, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 4007.

163) J. KIWI, Isr. J. Chem., 18 (1979) 369.

164) a- J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL, Nouv. J. Chim., 3 (1979) 423.
b- J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE; R. ZIESSEL, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 355.

165) J. KIWI, M. GRATZEL, Chimia , 33 (1979) 289.

166) J. KIWI, M. GRATZEL, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 860.

167) G. NAVON, N. SUTIN, Inorg. Chem., 13 (1974) 2159.

168) E. PRAMAURO, E. PELIZZETTI, Inorganica Chimica Acta, 45 (1980) L. 131.

169) M.H. MILES, E.A. KLAUS, B.P. GUNN, J.R.LOCKER, W.E. SERAFIN, S. SRINIVASAN, Electrochim. Acta, 23 (1978) 521 et références citées.

170) J. KIWI, M. GRATZEL, Chem. Phys. Lett., 78 (1981) 241 et références citées.

171) a- D. GALIZZIOLO, F. TANTARDINI, S. TRASATTI, J. Appl. Electrochem., 4 (1974) 57.
b- Ibid, 5 (1975) 203.

172) CH.IWAKURA, K. HIRAO, H. TAMURA, Electrochim. Acta, 22 (1977) 335.

173) E.K. RIDEAL, Concepts in catalysis, p. 109
(Academic Press, London (1968)).

174) a- A. HENGLEIN, J. Phys. Chem., 83 (1979) 2209.
b- A. HENGLEIN, Ibid, 83 (1979) 2858.

175) A. HENGLEIN, J. LILIE, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 1059 et références citées.

176) C.K. GRATZEL, M. GRATZEL, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 7741.

177) a- K. KALYANASUNDARAM, M. GRATZEL, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1979) 1137.
b- K. KALYANASUNDARAM, D. DUNG, J. Phys. Chem., 84 (1980) 2551.
178) D. MILLER, G. McLENDON, Inorg. Chem., 20 (1981) 950.
179) J. HORIUTI dans Physical Chemistry , an advanced treatise, Volume IX B, p. 543.
(H. EYRING, D. HENDERSON, W. JOST, Editeurs)
(Academic Press, London (1970)).
180) Ref. 173, p. 125.
181) R.F. HOMER, T.E. TOMLINSON,J. Chem. Soc., (1960) 2498.
182) a- S. HUNIG, J. GROSS, Tetrahedron Lett., 21 (1968) 2599.
b- S. HUNIG, J. GROSS, W. SCHENK, Liebigs Ann. Chem.,(1973) 324.
c- S. HUNIG, W. SCHENK, Liebigs Ann. Chem., (1979) 1523.
183) I.C.I., Patent n°6, 604, 521; Chem. Abstracts 66 P 85702.
184) K. TAKUMA, Y. SHUTO, T. MATSUO, Chem. Letters, (1978) 983.
185) C.R. BOCK, J.A. CONNOR, A.R. GUTIERREZ, T.J. MEYER, D.G. WHITTEN, B.P. SULLIVAN, J.K. NAGLE, Chem. Phys. Letters, 61 (1979) 522.
186) E. AMOUYAL, B. ZIDLER, P. KELLER, A. MORADPOUR, Chem. Phys. Letters, 74 , (1980) 314.
187) R.C. YOUNG, F.R. KEENE, T.J. MEYER, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2468.
188) F. SCANDOLA, V. BALZANI, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 6140 et références citées.
189) L. ROULLIER, E. LAVIRON, Electrochim. Acta., 22 (1979) 669.
190) P. KELLER, A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, B. ZIDLER, J. Molec. Catal., 12 , (1981) 261.
191) G.P. ADAMS, A.S. CARSON, P.G. LAYE, J. Chem. Soc. (A), (1967) 1832.
192) M. BERTHELOT, M. MATIGNON, Annales de Chimie et de Physique, 6ème série , tome 28 (1893) 139.
193) T. OHTA, Thermodynamics of water splitting, p. 28.
"Solar-hydrogen energy systems" édité par T. OHTA (Pergamon Press, 1979).
194) a- I. OKURA, N. KIM-THUAN, J. Chem. Research (S), (1979) 344.
b- I. OKURA, M. TAKEUCHI, N. KIM-THUAN, Chem. Lett.,(1980) 765.
c- I. OKURA, N. KIM-THUAN, J. Chem. Soc. Faraday I, 76 (1980) 2209.
195) T. TANNO, D. WOHRLE, M. KANEKO, A. YAMADA, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84 , (1980) 1032.
196) R.J. CRUTCHLEY, A.B.P. LEVER, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 7128.
197) a- A. HARRIMAN, M.C. RICHOUX, J. Photochem., 14 (1980) 253.
b- A. HARRIMAN, M.C. RICHOUX, J. Photochem., 15 (1981) 335.
198) C.A. CHUAQUI, K.R. LYNN, R.E. WILLIAMS, S.M. MARTIN, Makromol. Chem., 181 (1980)651.

199) T. NISHIJIMA, T. NAGAMURA, T. MATSUO, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 19 (1981) 65.

200) I. TABUSHI, J. Org. Chem., 46 (1981) 1899.

201) M.S. TUNULI, J. FENDLER, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 2507 et références citées.

202) J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE; R. ZIESSEL, Nouv. J. Chim., 5 (1981) 291.

203) C. CREUTZ, N. SUTIN, B.S. BRUNSCHWIG, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979)1297.

204) C.V. KRISHNAN, N. SUTIN, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 2141.

205) a- G. GIRO, G. CASALBORE, P.G. DIMARCO, Chem. Phys. Letters, 71 (1980) 476.
b- B.S. BRUNSCHWIG, N. SUTIN, Chem. Phys. Letters, 77 (1981) 63.

206) K. KALYANASUNDARAM, Nouv. J. Chim., 3 (1979) 511.

207) R. BALLARDINI, A. JURIS, G. VARANI, V. BALZANI, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 563.

208) a- R. HENNING, W. SCHLAMANN, H. KISCH, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 645.
b- R. BATTAGLIA, R. HENNING, H. KISCH, Z. Naturforsch., 36 b (1981) 396.

209) K. KALYANASUNDARAM, O. MICIC, E. PRAMAURO, M. GRATZEL, Helv.Chim. Acta, 62 (1979) 2432.

210) M. NEUMANN-SPALLART, K. KALYANASUNDARAM, C. GRATZEL, M. GRATZEL, Helv. Chim. Acta, 63 (1980) 1111.

211) a- V.YA SHAFIROVICH, V.V. STRELETS, Nouv. J. Chim., 2 (1978) 199.
b- V. YA SHAFIROVICH, N.K. KHANNANOV, V.V. STRELETS, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 81.

212) A.H. ALBERTS, K. TIMMER, A. MACKOR, J.G. NOLTES, Abstract VI 1, p.213; Book of Abstracts; 3 rd International Conference on Photo Chemical Conversion and Storage of Solar Energy (Boulder (Colorado) - USA) (August 1980).

213) Y. OKUNO, O. YONEMITSU, Chem. Lett., (1980) 959.

214) I. OKURA, N. KIMTHUAN, M. TAKEUCHI, Inorganica Chimica Acta, 53 (1981) L 149.

215) K. KALYANASUNDARAM, E. BORGARELLO, M. GRATZEL, Helv. Chim. Acta, 64 (1981) 362.

216) P.A. BRUGGER, P. CUENDET, M. GRATZEL, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 2923.

217) J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 623 et références citées.

218) R.G. CARR, G.A. SOMORJAI, Nature, 290 (1981) 576 et références citées.

219) T. KAWAI, T. SAKATA, Chem. Lett., (1981) 81.

220) R. MEMMING, Surf. Sci., 101 (1980) 551 et références citées.

221) A.J. FRANK, K.L. STEVENSON, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1981) 593.
222) C.F. LIU, N.C. LIU, J.C. BAILAR, Inorg. Chem., 3 (1964) 1085.
223) R. CHARONNAT, Ann. Chim., 16 (1931) 28.
224) ORGANIC SYNTHESES, Collective Volume 3, p. 136.
(J. Wiley, New York) (1955).
225) A.I. VOGEL, A Text book of Practical Organic Chemistry, p. 192
(Longmans Green, London, 3rd Ed.) (1959).
226) Chem. Abstracts, 63 (1965) 18018
227) F.H. CASE, J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946) 2574.
228) D.D. PERRIN, B. DEMPSEY, Buffers for pH and metal ion control. (Chapman and Hall; London) (1974).
229) W.W. WLADIMIROFF, Photochem. Photobiol., 5 (1966) 243.
230) D.D. DAVIS, K.L. STEVENSON, J. Chem.Educ., 54 (1977) 394.
231) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING, B. TREMILLON, p. 128. Les réactions Electrochimiques. Méthodes Electrochimiques d'Analyse (Masson) (1959).
232) Référence (231) p. 136.
233) I. WILLNER, J.W. OTVOS, M. CALVIN, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 3203 et références citées.
234) N.J. TURRO, M. GRATZEL, A.M. BRAUN, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 675 et références citées.
235) P.A. BRUGGER, P.P. INFELTA, A.M. BRAUN, M. GRATZEL, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 320 et références citées.
236) C. LAANE, W.E. FORD, J.W. OTVOS, M. CALVIN, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 78 (1981) 2017 et références citées.
237) T. MATSUO, T. SAKAMOTO, K. TAKUMA, K. SAKURA, T. OHSAKO, J. Phys. Chem., 85 (1981) 1277.
238) A. HELLER, Acc. Chem. Res., 14 (1981) 154.
239) a- M. CALVIN, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 369.
b- M. CALVIN, Faraday Discussions of The Royal Society of Chemistry, 70 (1980) 383.
c- Photosynthesis in relation to model systems, in Topics in Photosynthesis, Vol. 3 (Elsevier, 1979).